



ТАРТУСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

ТОМ XVI
ВЫП.4(60)
Декабрь 1979

ТАРТУ

ТАРТУСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

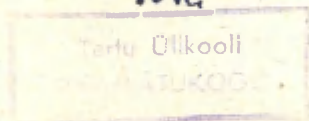
РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ
ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

ТОМ XVI
ВЫП.4(60)
Декабрь 1979

ТАРТУ

Редакционная коллегия:
В. Палм (отв. редактор)
Ю. Халдна
И. Кошпель

Am



6296

ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРОВ

1. Статья должна быть написана с краткостью, совместимой с ясностью изложения, окончательно отредактирована и оформлена. Статья является оригиналом для печати.
2. Текст должен быть напечатан на белой бумаге стандартного формата через 1,5 интервала с одной стороны листа и занимать вместе с рисунками и таблицами площадь в пределах 15,5 см по горизонтали и 23,5 см по вертикали. Статья должна быть напечатана на машинке с тщательно очищенным шрифтом, печать должна быть четкой и контрастной, но не слишком жирной.
3. Для каждого рисунка необходимо оставить место среди текста над соответствующей подписью. Рисунки следует приложить четко выполненными на миллиметровой бумаге в масштабе 2:1 по отношению к оставленному в тексте месту. Рисунки пронумеровать.
4. Каждая работа должна сопровождаться направлением учреждения, в котором она выполнена, двумя рецензиями, актом экспертизы и авторской справкой по стандартной форме.
5. Сборник издается на двух языках - русском и английском; необходим, поэтому, идентичный русскому текст статьи на английском языке.
6. В английском варианте статьи:
 - а) в цифрах вместо запятой следует ставить точку (например, 10.5 вместо 10,5);
 - б) в заголовке статьи, а также в списке литературы, перед последней фамилией ставится "and ", если число авторов больше двух, то перед "and " ставится запятая, все слова в заголовках (например, таблиц) пишутся с большой буквы;
 - в) следует придерживаться американской транскрипции слов, допускающих разнонаписание (например, "ionization", а не "ionisation", "center", а не "centre", "behavior", а не "behaviour" и т.д.).

7. Ссылки на литературные источники даются в соответствии с правилами "Chemical Abstracts".
8. При ссылках в английском варианте статьи на выпуски настоящего сборника, вышедшие до 1975 года, название сборника следует писать в виде "Reaktivnosn.organsoedin", после 1975года - "Organic Reactivity".
9. Авторы, испытывающие затруднения при переводе на английский язык, могут обратиться за помощью в редакцию.

СО Д Е Р Ж А Н И Е

Н.И. Я н ч у к, Кинетические закономерности реакций гидразидов фосфорорганических кислот с фенилизотиоцианатом.....	427
Б.С. С т а р о с т и н, И.В. К р а у к л и ш, В.В. С и н е в, Исследование кинетики сольволиза бисхлорметилнитрамина в бинарных водно-органических системах растворителей.....	434
М.В. Д а н и л е в и ч з т е, Г.И. Д е н и с, О.К. А д о м е н е н е, Кинетика нуклеофильного присоединения алифатических аминов к акриламиду и акриланилиду.....	439
Н.В. П а л ь м, А. Т у у л м е т с, М. Д и й т м а а, С. Р а н г, Кинетика реакции фенилацетилена с магниорганическими соединениями.....	445
Б.И. И с т о м и н, Б.Д. Ф и н к е л ь ш т е й н, Г.Д. Е л и с е е в а, Сравнительное изучение реакций нуклеофильного замещения при фосфорильной и карбонильной группах. IX. Неаддитивность эффектов алкильных групп на щелочной гидролиз эфиров $R_1C(O)OR_2$ и $R_1C(O)SR_2$	450
Б.И. И с т о м и н, Г.Д. Е л и с е е в а, Сравнительное изучение реакций нуклеофильного замещения при фосфорильной и карбонильной группах. X. Совместное влияние строения ацильной и уходящей частей на щелочной гидролиз фениловых эфиров тионфосфиновых кислот.....	460
Б.И. И с т о м и н, Г.Д. Е л и с е е в а, А.В. К а л а б и н а, Сравнительное изучение реакций нуклеофильного замещения при фосфорильной и карбонильной группах. XI. Щелочной гидролиз фениловых эфиров диметилтионфосфиновой кислоты в водно-этанольных смесях. Сопоставление с фенилацетатами.....	471
Б.И. И с т о м и н, Г.Д. Е л и с е е в а, Сравнительное изучение реакций нуклеофильного замещения при фосфорильной и карбонильной группах. XII. Щелочной гид-	

- ролиз фенилдиметилтионфосфинатов в смесях воды с этанолом. Влияние температуры и механизм реакции... 481
- Р.Г. Макитра, Я.Н. Приг, Влияние растворителей на характеристики органических комплексов. I. Энтальпии комплексообразования мода с органическими растворителями..... 497
- Р.Г. Макитра, Я.М. Циканчук, Влияние растворителей на характеристики органических комплексов. II. Уф-спектрофотометрическое изучение взаимодействия в системе диметилформамид-мод..... 506
- Р.Г. Макитра, Я.Н. Приг, Влияние растворителей на характеристики органических комплексов. III. Влияние растворителей на сдвиг Уф-полос поглощения мода..... 512
- А.О. Кыргесаар, И.Х. Данилов, В.А. Пальм, Изучение реакционной способности замещенных производных бицикло [2,2,2] октана. I. Постановка проблемы. О путях синтеза дизамещенных производных бицикло [2,2,2] октана..... 521
- А.О. Кыргесаар, Р.Я. Тоомик, Т.Я. Илометс, Изучение реакционной способности замещенных производных бицикло [2,2,2] октана. II. Проверка и уточнение методов получения диэтил-2,5-диоксобицикло [2,2,2] октан-1,4-дикарбоксилата..... 529
- А.О. Кыргесаар, В.Х. Силлатс, Ю.А. Рейлан, Изучение реакционной способности замещенных производных бицикло [2,2,2] октана. III. Влияние условий реакции на абсолютный и относительный выходы диэтиловых эфиров бицикло [2,2,2] октан-1,2- и 1,3-дикарбоновых кислот..... 534
- А.Г. Пройдаков, Б.И. Истомин, Г.А. Калябин, В.И. Донских, В.М. Полонов, ЯМР ^{13}C соединений $\text{R}_1\text{C}\equiv\text{CR}_2$. Взаимосвязь между величиной химического сдвига углерода C_{sp} и строением групп R_1 и R_2 540

КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ РЕАКЦИЙ ГИДРАЗИДОВ
ФОСФОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ С ФЕНИЛИЗОТИОЦИАНАТОМ

Н.И.Янчук

Тернопольский государственный педагогический институт,
кафедра органической химии, г. Тернополь, УССР

Поступило 1 октября 1979г.

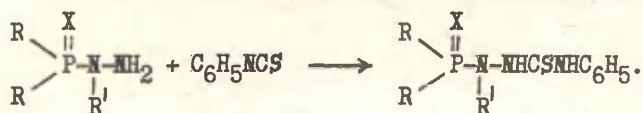
На основании кинетических исследований реакций фосфорорганических соединений гидразина с фенилизотиоцианатом обсуждается вероятный механизм их прохождения, а также причины проявления α -эффекта в данных реакциях. Показано, что α -эффект в значительной степени определяется структурой переходного состояния.

Гидразиды фосфорорганических кислот в реакциях с фенилизотиоцианатом обладают повышенной реакционной способностью, которая обусловлена α -эффектом^{1,2}. Исходя из предположения, что α -эффект в значительной степени определяется структурой переходного состояния^{3,4}, повышение реакционной способности фосфорорганических соединений гидразина можно объяснить их способностью образовывать в переходном состоянии пятичленный циклический комплекс за счет водородной связи между атомом водорода иминогруппы гидразида и атомом кислорода или азота изотиоцианата^{1,2}.

Настоящая работа была поставлена с целью проверки указанного предположения. Она посвящена исследованию кинетических закономерностей реакций гидразидов и α -этилгидразидов дифенилфосфиновой, 0,0-дифенилфосфорной и 0,0-дифенилтиофосфорной кислот с фенилизотиоцианатом в бензоле, реакций, где возможность образования циклического переходного состояния значительно уменьшается.

Реакции гидразидов и α -этилгидразидов фосфорорганических кислот с фенилизотиоцианатом в бензоле протекают

количественно с образованием тиосемикарбазидов по схеме:



Кинетика данных реакций описывается уравнением второго порядка, о чем свидетельствует линейная зависимость обратного значения текущей концентрации от времени. Константы скорости (k), рассчитанные по этому уравнению, хорошо сохраняют свое постоянство как по ходу процесса, так и при различных концентрациях исходных реагентов и в присутствии продуктов реакции.

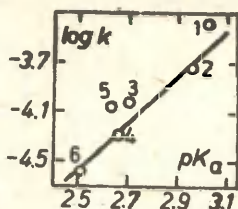
Данные о влиянии заместителей различной электронной природы в ядре на реакционную способность гидразидов диарилфосфиновых, 0,0-диарилфосфорных, 0,0-диарилтиофосфорных, а также α -этилгидразидов 0,0-диарилтиофосфорных кислот с электрофильными реагентами свидетельствуют о том, что реакционная способность фосфорорганических производных гидразина изменяется пропорционально основности нуклеофильного реагента^{1,2,5,6}. Исходя из этого, следовало бы ожидать следующий порядок изменения реакционной способности нуклеофильных реагентов: гидразид дифенилфосфиновой кислоты > α -этилгидразид дифенилфосфиновой кислоты > гидразид 0,0-дифенилтиофосфорной кислоты > α -этилгидразид 0,0-дифенилтиофосфорной кислоты > гидразид 0,0-дифенилфосфорной кислоты > α -этилгидразид 0,0-дифенилфосфорной кислоты. Однако такой последовательности реакционной способности производных гидразина в реакциях с фенилизотиоцианатом не наблюдается (см. таблицу). Менее основный гидразид 0,0-дифенилфосфорной кислоты обладает значительно высшей реакционной способностью, чем более основный α -этилгидразид 0,0-дифенилтиофосфорной кислоты.

В то же время при рассмотрении данных, представленных в таблице, видно, что константы скорости реакций α -этилгидразидов фосфорорганических кислот с фенилизотиоцианатом изменяются симбатно их константам основности. Зависимость логарифмов констант скорости реакций от констант основности

Таблица

Результаты исследования кинетики реакции гидразидов и α -этилгидразидов фосфорорганических кислот с фенилизотиоцианатом в бензоле при 25°

№ п/п	Производные гидразина	pK_a	$k \cdot 10^4$, л/моль·сек	α -эффект
1	$(C_6H_5)_2PONHNH_2$	$3,02 \pm 0,04$	$4,11 \pm 0,23$	331
2	$(C_6H_5)_2PON(C_2H_5)NH_2$	$2,96 \pm 0,04$	$1,84 \pm 0,17$	173
3	$(C_6H_5O)_2PSNHNH_2$	$2,70 \pm 0,04$	$0,958 \pm 0,029$	182
4	$(C_6H_5O)_2PSN(C_2H_5)NH_2$	$2,66 \pm 0,04$	$0,519 \pm 0,018$	110
5	$(C_6H_5O)_2PONHNH_2$	$2,62 \pm 0,04$	$0,867 \pm 0,025$	204
6	$(C_6H_5O)_2PON(C_2H_5)NH_2$	$2,51 \pm 0,04$	$0,203 \pm 0,012$	64



Зависимость между $\lg k$ и pK_a для реакций гидразидов и α -этилгидразидов фосфорорганических кислот с фенилизотиоцианатом в бензоле при 25°.

Нумерация точек соответствует номерам соединений в таблице.

(см. рисунок) выражается уравнением Бренстеда:

$$\lg k = -9,89 + 2,08 pK_a \quad (r 0,994; S 0,073).$$

Точки, характеризующие реакцию гидразидов фосфорорганических кислот (см. рисунок), выпадают из общей зависимости логарифмов констант скорости от основности нуклеофильных реагентов, вследствие их более высокой реакционной способности, чем это следует исходя из их основности.

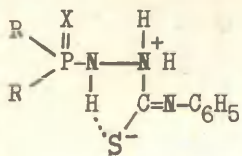
Видимо, чтобы объяснить реакционную способность гидразидов фосфорорганических кислот, необходимо учитывать, кроме основности, поляризуемость и наличие неподеленной пары электронов на смежном атоме азота. Как было показано нами ранее, влияние поляризуемости в исследуемых реакциях незначительное. По-видимому, аномальная реакционная способность рассмотренных соединений гидразина есть следствием влияния смежного с нуклеофильным центром атома азота с неподеленной парой электронов, так называемого α -эффекта.

Для количественной характеристики реакционной способности фосфорорганических соединений гидразина в реакциях с фенилизотиоцианатом нами определен их α -эффект. В боль-

шинстве исследований α -эффект проявляется как положительное отклонение точки α -нуклеофила от Бренстедовокой прямой⁷. Количественно α -эффект определяли как отношение константы скорости гидролиза к константе скорости ариламина одинаковой основности (см. таблицу). Константы скорости ариламинов вычисляли по уравнению Бренстеда, которое описывает зависимость логарифмов констант скорости реакций ариламинов с фенилизотиоцианатом от основности аминов:

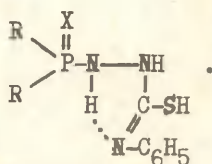
$$\lg k = -9,44 + 1,17 \text{ р}K_a \quad (\tau \text{ } 0,997; \text{ } s \text{ } 0,088).$$

Одной из причин повышения реакционной способности гидролизидов дифенилфосфиновой, 0,0-дифенилфосфорной и 0,0-дифенилтиофосфорной кислот⁸ может быть дестабилизация основного состояния, вследствие электростатического отталкивания между электронами смежных электроотрипательных атомов азота. Но на основании этого предположения нельзя объяснить меньшую активность α -этилгидразидов фосфорорганических кислот в реакциях с фенилизотиоцианатом. Если выходить из предположения, что α -эффект в значительной степени определяется структурой переходного состояния^{3,4}, то повышение реакционной способности гидролизидов фосфорорганических кислот в реакциях с фенилизотиоцианатом можно объяснить их способностью образовывать в переходном состоянии пятичленный циклический комплекс (I) или (II) за счет водородной связи между атомом водорода иминогруппы гидрозида и атомом серы или азота фенилизотиоцианата:



(I)

или



(II)

Как видно из результатов определения α -эффекта (см. таблицу), гидролизиды фосфорорганических кислот проявляют повышенную реакционную способность в реакциях с фенилизотиоцианатом. Однако их активность характеризуется невысокими значениями α -эффекта. В то же время в реакциях с

фенилизотиопианатом фосфорсодержащие гидразиды обладают высокой реакционной способностью. α -Эффект для гидразида дифенилфосфиновой кислоты равен 2772, для гидразида 0,0-дифенилфосфорной кислоты - 1783 и для гидразида 0,0-дифенилтиофосфорной - 967².

Значительное понижение α -эффекта для реакций гидразидов фосфорорганических кислот с фенилизотиопианатом, по сравнению с фенилизотиопианатом, можно объяснить меньшей способностью атома серы к образованию водородной связи, что уменьшает возможность образования циклического переходного комплекса.

Замена атома водорода иминогруппы этильной исключает возможность образования циклического переходного комплекса (I) или (II), что, как видно из таблицы, приводит к снижению констант скорости и α -эффекта для реакций α -этилгидразидов дифенилфосфиновой, 0,0-дифенилфосфорной и 0,0-дифенилтиофосфорной кислот с фенилизотиопианатом, которые, по-видимому, протекают по стадийному механизму реакций нуклеофильного присоединения аминоксодержащих соединений⁹.

Таким образом, приведенные результаты свидетельствуют о том, что α -эффект в значительной степени определяется структурой переходного состояния. Фосфорорганические соединения гидразина проявляют повышенную реакционную способность в реакциях с определенным типом субстрата.

Экспериментальная часть

Бензол подготовлен для кинетических измерений, как указано в работе¹⁰. Гидразиды и α -этилгидразиды фосфорорганических кислот синтезировали из соответствующих хлорангидридов и гидразингидрата или этилгидразина по методикам^{II}. Фенилизотиопианат очищали перегонкой в вакууме.

Рабочие растворы реагентов готовили из свежеочищенных веществ непосредственно перед кинетическими измерениями. Бензол перед использованием в опытах продували аргоном для удаления растворенного кислорода.

Контроль за скоростью реакций осуществляли по методике^I. Константы основной ионизации (pK_a) определяли потенцио-

метрическим титрованием путем измерения рН частично нейтрализованных растворов в 50% (по весу) водном этаноле при $25 \pm 0,05^\circ$ по методике¹².

Оценка точности полученных результатов проводилась по методу математической статистики (надежность 0,95)¹³.

Л и т е р а т у р а

1. М.И.Шандрук, Н.И.Янчук, А.П.Греков, ЖОХ, 44, 2424 (1974).
2. М.И.Шандрук, Н.И.Янчук, А.П.Греков, ЖОРХ, 10, 2357(1974).
3. *M. Gregor, T. Bruce, J. Am. Chem. Soc.*, 89, 4400 (1967).
4. Р.Хадсон. Структура и механизм реакций фосфорорганических соединений, изд. "Мир", 128 (1967).
5. М.И.Шандрук, Н.И.Янчук, А.П.Греков, ЖОХ, 43, 2198 (1973).
6. Н.И.Янчук, М.И.Шандрук, А.П.Греков, ЖОРХ, 11, 2556(1975).
7. *J. E. Dixon, T. C. Bruce, J. Am. Chem. Soc.*, 94, 2052 (1972).
8. *K. Jbne-Rasa, J. Edwards, J. Am. Chem. Soc.*, 84, 767 (1962).
9. Д.Х.Саундерс, К.Е.Фриш. Химия полиуретанов, изд. "Химия", 227 (1968).
10. Л.М.Литвиненко, А.П.Греков, Укр. хим. ж., 20, 194 (1954).
11. М.И.Шандрук, Н.И.Янчук, А.П.Греков, ЖОХ, 43, 2194 (1973).
12. А.Альберт, Е.Сергент. Константы ионизации кислот и оснований, изд. "Химия" (1964).
13. Н.П.Комарь, ЖАХ, 7, 325 (1952).

УДК 541.127.938.2:547.13

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ СОЛЬВОЛИЗА БИСХЛОР-
МЕТИЛНИТРАМИНА В БИНАРНЫХ ВОДНО-ОРГАНИ-
ЧЕСКИХ СИСТЕМАХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ.

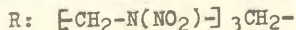
Б.С.Старостин, И.В.Краушлиш, В.В.Синев

Ленинградский технологический институт имени Ленсовета

Поступило 11 ноября 1979г.

На основании результатов кондуктометрического исследования сольволиза 1,7-бисхлор-2,4,6-тринитро-2,4,6-триазагептана (БХТАГ) в бинарных водно-органических системах растворителей, содержащих диметилформамид и ацетон, обсуждено влияние природы растворителя на кинетические параметры изучаемой реакции.

Воспользовавшись кондуктометрическим методом исследования, мы изучили кинетику сольволиза 1,7-бисхлор-2,4,6-тринитро-2,4,6-триазагептана (БХТАГ) в бинарных системах растворителей вода - диметилформамид (ДМФА) и вода-ацетон:



Предварительно было установлено отсутствие взаимного влияния атомов хлора при их последовательном замещении, а также то, что реакция имеет первый кинетический порядок по субстрату. Полученные результаты приведены в табл. I.

Из рассмотрения данных табл. I следует, что в соответствии с качественной теорией Хьюза-Ингольда для реакций с разделением зарядов в переходном состоянии, увеличение со-

Таблица 1

Константы скорости гидролиза БУТАГ в смешанных
растворителях

Раство- ритель	V% орг. компонента	Константа скорости $k \cdot 10^4$, с ⁻¹				ΔH^\ddagger ккал/ моль	$-\Delta G^\ddagger$ э. в.
		20°C	25°C	30°C	35°C		
H ₂ O- -ДМФА	90,0	0,803	1,43	2,22	(9,67)	(5,89)	17,5 \pm 0,5
	80,0	(2,49)	3,95	6,03	(9,46)	14,3	15,4 \pm 0,3
	70,0	5,10	8,08	12,5	20,2	31,0	15,9 \pm 0,3
	60,0	(9,71)	16,2	24,7	38,6	62,8	16,1 \pm 0,6
	50,0	18,0	32,2	55,3	(90,2)	(148)	18,4 \pm 0,4
H ₂ O- -АЦЕТОН	90,0	-	0,104	0,143	0,190	0,281	11,5 \pm 0,7
	70,0	-	0,945	1,63	2,93	4,43	18,4 \pm 0,2
	60,0	-	2,55	4,11	6,71	12,1	18,5 \pm 0,9
	50,0	-	7,59	12,6	20,7	32,9	17,6 \pm 0,2

деривация полярного компонента в бинарной системе приводит к возрастанию константы скорости исследуемого процесса.

В соответствии с предсказанием электростатической теории для реакции между дипольными молекулами, в системе вода-ДМФА наблюдается линейная зависимость $\lg K$ от $\frac{1}{\epsilon}$ с отрицательным угловым коэффициентом (табл.2).

Таблица 2

Параметры линейных зависимостей $\lg K = ax + b$; $x = \frac{1}{\epsilon}$
для кинетики гидролиза БХТАГ в бинарной системе
 H_2O -ДМФА.

$t, ^\circ C$	-a	b	r	S	n
20	$190,5 \pm 4,3$	$0,1626 \pm 0,0802$	0,9995	0,0236	5
25	$181,4 \pm 5,0$	$0,3691 \pm 0,0970$	0,9989	0,0290	5
30	$165,8 \pm 2,4$	$0,3856 \pm 0,0505$	0,9998	0,0112	4
35	$153,4 \pm 3,8$	$0,4755 \pm 0,0829$	0,9994	0,0186	4
40	$146,1 \pm 6,8$	$0,6588 \pm 0,1676$	0,9978	0,0356	4

Таким образом, влияние водного ДМФА на константу скорости изучаемой реакции согласуется с уравнением Амица²:

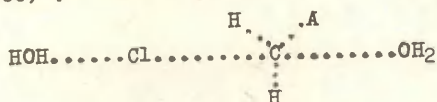
$$\lg K = \lg K_0 - \frac{A}{\epsilon}$$

$$A = \frac{2\mu_1\mu_2}{RT\epsilon^2}$$

Нами установлено отсутствие линейной зависимости логарифмов констант скорости сольволиза БХТАГ в водном ацетоне (табл.1) от различных функций диэлектрической проницаемости, в том числе от $\frac{1}{\epsilon}$ и $\frac{\epsilon-1}{2\epsilon+1}$. В то же время во всем изученном интервале температур и составов указанной бинарной системы наблюдается превосходная корреляция между $\lg K$ и ионизирующей силой γ по Гринвальду-Уинштейну (табл.3).

Таким образом, в отличие от системы вода-ДМФА, влияние которой на кинетику исследуемого процесса связано исключительно с электростатическим эффектом, в случае водного ацетона существенным является электрофильное содействие воды полярной связи C-Cl в переходном состоянии³⁻⁵.

Обращают на себя внимание относительно низкие значения параметра m уравнения Гринвальда-Уинштейна по сравнению с величинами этого параметра, характерными для $S_M I$ -процессов^{6,7}. Такой результат свидетельствует о том, что один из компонентов бинарной системы, а именно вода, участвует в качестве нуклеофила в лимитирующей стадии процесса ($S_M 2$ процесс)⁸:



A - остаток молекулы БХТАГ

Таблица 3

Параметры уравнения Гринвальда-Уинштейна для кинетики гидролиза БХТАГ в бинарной системе вода-ацетон

$t^{\circ}\text{C}$	m	$-\lg K$	r	S	n
25	$0,558 \pm 0,044$	$3,995 \pm 0,054$	0,9937	0,108	4
30	$0,583 \pm 0,036$	$3,798 \pm 0,044$	0,9963	0,087	4
35	$0,613 \pm 0,029$	$3,610 \pm 0,036$	0,9978	0,071	4
40	$0,630 \pm 0,016$	$3,400 \pm 0,020$	0,9993	0,040	4

Совместное влияние температуры и полярности растворителя на константу скорости сольволиза описывается уравнениями:

Вода - ДМФА

$$\lg K = 7,060 - \frac{2015}{T} - \frac{214125}{T \cdot \epsilon} + \frac{539}{\epsilon}$$

$$\Delta \lg K = \pm 0,02$$

Вода - Ацетон

$$\lg K = 8,360 - \frac{3686}{T} - \frac{460,53}{T} Y + 2,103 Y$$

$$\Delta \lg K = \pm 0,05$$

Значения диэлектрической проницаемости системы вода-ДМФА, измеренные нами по методике⁹, обобщены в табл.4 в параметрах уравнения Акерлофа^{10,11}.

Таблица 4
Параметры уравнения Акерлофа $\lg \varepsilon = a - bt$
для бинарной системы H_2O -ДМФА.

V% DMFA	+a	b 10^3	r	S	n
50,0	1,8970 \pm 0,0028	3,973 \pm 0,084	0,999	0,0017	6
60,0	1,8511 \pm 0,0023	3,680 \pm 0,067	1,000	0,0011	6
70,0	1,8246 \pm 0,0044	4,019 \pm 0,142	0,998	0,0021	5
80,0	1,7739 \pm 0,0032	3,710 \pm 0,105	0,999	0,0016	5
90,0	1,7324 \pm 0,0055	3,995 \pm 0,165	0,997	0,0032	6

Л и т е р а т у р а

1. Х.Райхардт, Растворители в органической химии. "Химия", Л., 55 (1973).
2. Э.Амис, Влияние растворителя на скорость и механизм химических реакций. "Мир", М., 75 (1968).
3. I.A.Koppel, V.A.Palm, in "Advances in LFER", Plenum Press, N-Y-London, 215 (1972).
4. В.А.Палм, Основы количественной теории органических реакций. "Химия", Л., 89 (1977).
5. С.Г.Энтенис, Р.П.Тигер, Кинетика реакций в жидкой фазе. "Химия", М., 258 (1973).
6. J.E.Leffler, E.Grunwald, Rates and Equilibria of Organic Reactions, Wiley, N-Y-London, 298 (1973).
7. Дж.Гордон, Органическая химия растворов электролитов. "Мир", М., 444 (1979).
8. Р.В.Хоффман, Механизмы органических реакций. "Химия", М., 147 (1979).
9. В.В.Синев, Г.К.Семенова, О.Ф.Гинзбург, ЖОрХ, 9 1929 (1973).
10. G.Akerlof, J.Am.Chem.Soc, 54, 4125, (1932).
11. Э.А.Мелвин-Хьюз, Физическая химия, т.2, ИИЛ, 773 (1962).

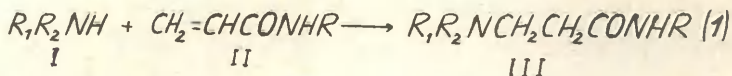
КИНЕТИКА НУКЛЕОФИЛЬНОГО ПРИСОЕДИНЕНИЯ АЛИФАТИЧЕСКИХ АМИНОВ К АКРИЛАМИДУ И АКРИЛАНИЛИДУ

М.В.Данилевичюте, Г.И.Денис, О.К.Адоменене
Вильнюсский государственный университет,
химический факультет,
ВНИИ прикладной энзимологии, Вильнюс

Поступило 15 ноября 1979г.

Определены константы скорости нуклеофильного присоединения 15 алифатических аминов к акриламиду и акриланилиду в водной среде. Показано, что реакционная способность аминов удовлетворительно описывается модифицированным уравнением Тафта с индукционными (σ^o) и стерическими (E_N) константами.

Продолжая работы по изучению нуклеофильного присоединения алифатических аминов к соединениям, содержащим активированную этиленовую связь [1-3], нами изучена кинетика следующих реакций:



где $R = H, C_6H_5$.

Кинетика изучалась спектрофотометрическим методом, используя сдвиг полос поглощения продуктов присоединения III в сторону коротких волн, по сравнению с исходными амидами II.

Можно отметить, что в литературе очень мало кинетических исследований нуклеофильного присоединения к этиленовой связи акриламида. Изучена кинетика присоединения к акриламиду аминокислот [4-6], меркаптопропионовой кислоты [6], морфолина и пирролидина [7], метанола и 2-пропанола [8], тринитрометана [9], бензолсульфиновой кислоты [10].

Экспериментальная часть

Исходные вещества

N-Метил-2-цианэтиламин получали цианэтилированием метиламина и очищали **двукратной** перегонкой через елочный дефлегматор высотой 20 см, т.кип. $76^{\circ}/18$ мм. Другие жидкие при комнатной температуре алифатические амины очищали по описанным [11] методикам, затем ректифицировали по 2 раза на колонке эффективностью 15 т.т. Метил-, этил- и диметиламины очищали двукратной перекристаллизацией их гидрохлоридов из этанола. Пиперидин очищали через *N*-бензоилпроизводное, путем перекристаллизации из смеси гексан- CCl_4 (3:2 по объему) и последующего гидролиза конц. HCl . Акриламид перекристаллизовывали из хлороформа, т.пл. 84° (лит. $84-85^{\circ}$ [12]). Акриланилид (*N*-фенилакриламид) синтезировали по методике [13], перекристаллизовывали 2 раза из петroleйного эфира, т.пл. $103,5^{\circ}$ (лит. $104-105^{\circ}$ [13]). Хлорангидрид акриловой кислоты для синтеза акриланилида получали по методике [14], β -пирролидинопропионамид и β -морфолинопропионамид синтезировали по методике [7], дважды перекристаллизовывали из метанола, т.пл. $75-76^{\circ}$ и $95-96^{\circ}$ соответственно (лит. $75-76^{\circ}$, $95-96^{\circ}$ [7]).

Растворы акриламида и акриланилида готовили весовым методом. Также весовым методом (взвешиванием в тонкостенных ампулах) готовили растворы жидких аминов. Растворы газообразных аминов готовили путем разложения их гидрохлоридов конц. раствором щелочи и поглощением аминов водой, концентрации растворов определяли титрованием HCl .

Кинетические измерения

Кинетику реакций (1) изучали в водном растворе при температуре $25 \pm 0,1^{\circ}$ спектрофотометрическим методом в термостатируемой кювете прибора СФ - 16. Реакции проводили при 5-4000 кратном избытке амина. Измеряли 15 - 20 значений оптической плотности до 30-70% превращения при $\lambda = 255$ нм для реакций с акриламидом и $\lambda = 275$ нм с акриланилидом. После завершения реакций (через 20 - 50 часов) измеряли ∞ . Для вычисления по-

лагали, что полученное таким образом значение идентично с поглощением продукта присоединения, это нами показано на примере продуктов взаимодействия акриламида с пирролидином и морфолином. Значения концентрации продуктов присоединения III находили по формуле:

$$x = \frac{a}{D_0 - D_{\infty}} (D_0 - D_t)$$

где a - исходная концентрация амида II,

D_0 - оптическая плотность в момент времени $t=0$,

D_t - оптическая плотность в момент времени t ,

D_{∞} - оптическая плотность после завершения реакции.

При большом избытке аминов I константы скорости рассчитывали по уравнению кинетики псевдопервого порядка. При избытке аминов меньше десятикратного расчет проводили по методике, описанной в [2], путем аппроксимации экспериментальной кинетической кривой в виде полинома и нахождения констант скорости из дифференциального уравнения кинетики второго порядка.

Для каждого алифатического амина проводили 6-15 опытов меняя концентрации исходных веществ. Константу скорости находили как среднее арифметическое значений констант всех опытов.

Все расчеты проводили на ЭВМ "Минск-22".

Результаты и их обсуждение

Реакции (1) практически необратимы и имеют первый порядок по каждому из реагентов. Полученные нами константы скорости (см. табл. I) примерно на порядок меньше констант скорости присоединения аминов к акрилонитрилу в тех же условиях [2]. Другие авторы наблюдали примерно такое же соотношение реакционной способности акрилонитрила и акриламида в реакциях с аминогруппой аминокислот [4-6].

Таблица I
Константы скорости (л·моль⁻¹·сек.⁻¹) реакции
алифатических аминов с акриламидом и акриланилидом в
водном растворе при 25°C

№ п.п.	Амин	Акриламид $k \cdot 10^3$	Акриланилид $k \cdot 10^3$	$\Sigma \sigma^*$	$-E_N$
1	Метиламин	1,9±0,1	2,5±0,1	0,98	0,07
2	Этиламин	1,19±0,05	1,63±0,08	0,88	0,36
3	н-Бутиламин	0,94±0,06	1,26±0,08	0,85	0,40
4	изо-Бутиламин	0,97±0,08	1,35±0,08	0,86	0,35
5	Циклогексиламин	0,305±0,007	0,47±0,03	0,83	0,98
6	Аллиламин	0,50±0,05	0,66±0,02	1,14	0,20
7	Диметиламин	71±5	92±4	0,49	0,47
8	Диэтиламин	5,2±0,5	8,4±0,4	0,29	1,98
9	Ди-н-пропиламин	5,0±0,3	7,9±0,4	0,26	2,11
10	Пирролидин	64±5	94±9	0,23	0,51
11	Пиперидин	34±3	54±5	0,31	0,79
12	Гексаметиленамин	55±3	89±4	0,29	1,10
13	Морфолин	4,2±0,5	5,8±0,2	1,16	0,79
14	Ди-н-бутиламин	6,4±0,6	11,2±0,7	0,23	2,04
15	N-Метил-2- цианэтиламин	0,28±0,03	0,34±0,04		

Аналогично работе [2], нами проведена обработка констант скорости, приведенных в табл. 1, по модифицированному уравнению Тафта:

$$\lg k = \lg k_0 + \rho \Sigma \sigma^* + \delta E_N \quad (2)$$

При использовании всех полученных констант скорости, за исключением N-метил-2-цианэтиламина, для которого неизвестна константа E_N , корреляция неудовлетворительная (табл.2 серии 1,4). После исключения наиболее сильно отклоняющейся константы (морфолина) корреляция становится удовлетворительной. Дальнейшее исключение относительно более отклоняющихся точек (аллиламин, циклогексиламин, диметиламин) не приводит к существенному улучшению корреляции.

Таблица 2

Параметры корреляции реакционной способности
алифатических аминов по уравнению (2)

№ серии	Ненасыщенный амид	n^a	$\lg k_0$	$-\rho^*$	σ	R	S
1	Акриламид	I4 ^б)	-0,356 $\pm 0,510$	2,35 $\pm 0,50$	0,581 $\pm 0,258$	0,811	0,49
2	Акриламид	I3 ^в)	0,367 $\pm 0,314$	3,29 $\pm 0,33$	0,878 $\pm 0,154$	0,951	0,27
3	Акриламид	I2 ^г)	0,464 $\pm 0,319$	3,47 $\pm 0,36$	0,899 $\pm 0,152$	0,951	0,27
4	Акриланилид	I4 ^б)	0,199 $\pm 0,504$	2,39 $\pm 0,50$	0,544 $\pm 0,255$	0,822	0,484
5	Акриланилид	I3 ^в)	0,522 $\pm 0,305$	3,32 $\pm 0,32$	0,840 $\pm 0,149$	0,955	0,263
6	Акриланилид	I2 ^г)	0,618 $\pm 0,309$	3,51 $\pm 0,35$	0,861 $\pm 0,147$	0,955	0,258

а) n - число коррелируемых констант скорости,

б) - за исключением *N*-метил-2-цианэтиламина,

в) - за исключением *N*-метил-2-цианэтиламина и морфолина,

г) - за исключением *N*-метил-2-цианэтиламина, морфолина и аллиламина.

Таким образом, реакционная способность первичных и вторичных алифатических аминов в изученных нами реакционных сериях описывается одной корреляционной зависимостью, как и в изученных ранее реакциях нуклеофильного присоединения аминов [2].

Литература

1. Г.Денис, Л.Архипова, Р.Пупените, М.Данилевицште, Л.-Ю.Кунскайте, Реакц. способн. орг. соед., 2, 345 (1972).
2. Г.И.Денис, Л.-Ю.Ю.Кунскайте, А.К.Вайткевичюс, А.В.Климавичюс, Реакц. способн. орг. соед., 12, 275 (1975).
3. О.Адоменене, Г.Денис, З.Стумбревичюте, Реакц. способн. орг. соед., 15, 38 (1978)..
4. M.Friedmann, J.Am. Chem. Soc., 89, 4709 (1967).
5. M.Friedmann, and J.S.Wall, J.Org. Chem., 31, 2884 (1966).
6. M.Friedmann, J.F.Cavins, and J.S.Wall, J.Am. Chem. Soc., 87, 3672 (1965).
7. H.Shenkaw, Z.Rappoport, and S.Patai, J.Chem. Soc. (B), 1970, 469.
8. R.N.Ring, G.C.Tesoro, and D.R.Moore, J.Org. Chem., 32, 1091 (1967).
9. С.С.Новиков, Л.А.Никонова, В.И.Словецкий и И.С.Иванова, Изв. Акад. Наук СССР, серия химия, 6, 1066 (1965).
10. J.D.Margerum, R.G.Brault, A.M.Lackner, and L.J.Miller, J.Phys. Chem., 77, 2720 (1973).
- II. D.D.Perrin, W.L.Armarego, and D.R.Perrin, Purification of Laboratory Chemicals, Pergamon Press, 1966.
12. Справочник химика, т.2, изд."Химия", М.-Л., 1964, 404.
13. F.L.Scott, R.J.McConail, and J.C.Riordan, J.Chem. Soc., (C), 1967, 44.
14. G.H.Stempel, R.P.Cross, and R.P.Mariella, J. Am. Chem. Soc., 72, 2299. (1950).

КИНЕТИКА РЕАКЦИИ ФЕНИЛАЦЕТИЛЕНА С МАГНИЙ-
ОРГАНИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

А. Туулметс, Н. Пальм, М. Лийтмаа, С. Ранг
Тартуский госуниверситет, кафедра органической химии,
Тарту, Эст. ССР, Институт химии АН ЭССР, Таллин, Эст. ССР

Поступило 25 ноября 1979г.

Исследована кинетика реакции фенилацетилена с этилмагнийбромидом в этиловом эфире и с фенилмагнийбромидом в этиловом эфире и тетрагидрофуране.

Реакции металлирования ацетиленовых соединений исследуются интенсивно, однако реакции с участием магний-органических соединений изучены относительно мало. В некоторой степени это объясняется ограниченностью набора экспериментальных методик, позволяющих следить за ходом этих реакций.

Мы исследовали кинетику реакции фенилацетилена с фенилмагнийбромидом в этиловом эфире и тетрагидрофуране, с этилмагнийбромидом в этиловом эфире. Реакция последнего в тетрагидрофуране не поддавалась кинетическому исследованию вследствие высокой скорости.

Кинетика реакции исследовалась методом взятия проб. Аликвотные пробы были остановлены окисью дейтерия. После обработки проб масс-спектрометрически определялась степень дейтерирования ацетиленового соединения, что соответствует степени металлирования соединения магнийорганическим соединениям, достигнутой к моменту остановки

реакции. Подробности методики приведены в экспериментальной части.

Найденные константы скорости второго порядка приведены в табл. I. Как видно из примера на рис. I, а также из постоянства констант скорости при разных соотношениях исходных концентраций реагентов (табл. I), реакция действительно имеет второй кинетический порядок.

Таблица I

Константы скорости реакций фенил- и этилмагний-бромидов с фенилацетиленом

Реагент	Начальная конц.		t °C	$k_{II} \cdot 10^4 \text{ (M}^{-1}\text{сек}^{-1}\text{)}$
	RMgBr	PhC≡CH		
этиловый эфир				
PhMgBr	0,87	0,87	38	$1,9 \pm 0,1$
	0,19	0,19	25	$0,35 \pm 0,01$
	0,21	0,20	25	$0,40 \pm 0,01$
	0,16	0,34	25	$0,30 \pm 0,01$
	0,20	0,12	25	$0,38 \pm 0,04$
EtMgBr	0,21	0,21	25	$2,92 \pm 0,04$
	0,21	0,21	25	$3,14 \pm 0,02$
	0,21	0,39	25	$2,84 \pm 0,05$
	0,20	0,10	25	$2,87 \pm 0,04$
	0,20	0,40	25	$2,87 \pm 0,05$
	0,20	0,10	25	$2,98 \pm 0,05$
тетрагидрофуран				
PhMgBr	0,24	0,23	15	172 ± 18
	0,23	0,23	15	140 ± 9

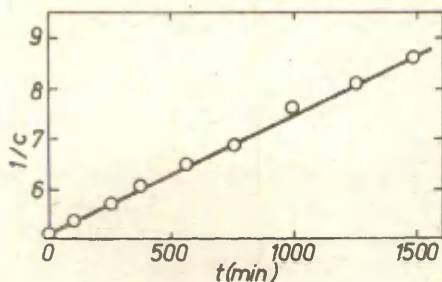


Рис. 1. Пример графического определения константы скорости. Начальная концентрация фенилмагниибромида 0,21 М, фенилацетилена 0,20 М, этиловый эфир, 25°C.

Таблица 2

Сводная таблица констант скорости реакций магний-органических соединений с фенилацетиленом

Реагент	Расств.	t°C	$k_{II} \cdot 10^4 \text{ (M}^{-1}\text{сек}^{-1}\text{)}$
PhCH ₂ MgCl	Et ₂ O	0	0,008 ^a
	Et ₂ O	37	0,12 ^a
	THF	0	84 ^a
PhMgBr	Et ₂ O	25	0,38 ± 0,02 ^б
	Et ₂ O	37	1,2 ^a
	Et ₂ O	38	1,9 ^б
	THF	0	10 ^a
EtMgBr	THF	15	156 ± 16 ^б
	Et ₂ O	25	3,0 ± 0,2 ^б

^a Из работы Экснера и Покера^I

^б наши данные

В табл. 2 представлены средние значения констант скорости, а также константы скорости из работы Экснера и Покера¹. Определенная нами при 38°C константа скорости реакции фенилмагнийбромид в этиловом эфире удовлетворительно совпадает с константой, определенной упомянутыми авторами аналогичной методикой при 37°C. Из наших и литературных данных в табл. 2 вытекает, что реакции реактивов Гриньяра с фенилацетиленом имеют относительно высокую энергию активации (порядка 20—30 ккал/моль), а замена этилового эфира на тетрагидрофуран весьма сильно отражается в значении константы скорости реакции.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ*

Реактивы. Этиловый эфир сушили над P_2O_5 и перегоняли над реактивом Гриньяра в токе аргона.

Тетрагидрофуран встряхивали с КОН и перегоняли над гидридом кальция в токе аргона.

Фенилацетилен фракционировали и перегоняли в токе аргона.

Аргон пропускали через ловушку с активированным углем и многослойным фильтром из ткани Петрянова, погруженную в жидкий азот, затем через раствор кетилата Na из бензофенона в растворителе, в котором проводилась реакция.

Магнийорганические соединения готовились обычным способом из очищенных галогенидов в атмосфере аргона. Аппаратура предварительно прогревалась при температуре 110°C и охлаждалась в токе аргона. Растворы магнийорганических соединений анализировались на содержание основного магния ацидиметрически.

Кинетика. Все операции по приготовлению исходных растворов, их транспортировка и сами кинетические опыты проводились в атмосфере аргона. Посуда предварительно прогревалась при температуре 110°C и охлаждалась в токе аргона.

* При участии студентки М. Хаапсал

Приготовление растворов и кинетические измерения проводились в колбах с боковым отводом для выхода аргона и взятия проб. Транспортировка растворов и взятие проб проводились при помощи медицинских шприцев.

В термостат помещали реакционную колбу с раствором магнийорганического соединения. После установления температуры в реакционный сосуд вводили нужное количество фенилацетилен-а, включали магнитную мешалку и начинали отсчет времени. В определенные моменты времени из реакционной смеси брали пробы (по 20 мл) и разлагали окисью дейтерия. Последние брали из расчета 2,5 моля на моль магнийорганического соединения. Разложенные пробы кипятили под обратным холодильником 10—15 мин., охлаждали и центрифугировали для удаления осадка. Раствор концентрировали путем фракционной перегонки растворителя до остаточного объема 1—1,5 мл.

Остаток анализировался на масс-спектрометре МХ—1303 при номинальной энергии ионизирующих электронов 14 эв, ускоряющем напряжении 2 кв, темп. 200°C, давл. $3 \cdot 10^{-7}$ атм. Из отношения интенсивностей пиков молекулярных ионов дейтерированного и недейтерированного фенилацетиленов (пики m/e 102 и m/e 103) определяли процент дейтерирования фенилацетилена в пробе. Далее, введя поправку на изотопную чистоту тяжелой воды и учитывая исходные концентрации реагентов, рассчитывали концентрации фенилацетилена и магнийорганического соединения в соответствующие моменты остановки реакции. Константы скорости реакции определяли методом наименьших квадратов из зависимостей

$$kt = \frac{I}{C} - \frac{I}{C_0} \quad \text{или} \quad kt = \frac{2 + 3}{C_0^2 - C_0^1} \lg \frac{C_0^1 C^1}{C_0^2 - C^1}$$

соответственно в случае равных и неравных исходных концентраций реагентов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Y. Pocker, J.H. Exner, J. Am. Chem. Soc., 90, 6764 (1968)

СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИЙ НУКЛЕОФИЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ ПРИ ФОСФОРНОЙ И КАРБОННОЙ ГРУППАХ.
IX.* НЕАДДИТИВНОСТЬ ЭФФЕКТОВ АЛКИЛЬНЫХ ГРУПП НА
ЩЕЛОЧНОЙ ГИДРОЛИЗ ЭФИРОВ $R_1C(O)OR_2$ И $R_1C(O)SR_2$

Б.И.Истомин, Б.Л.Финкельштейн, Г.Д.Елисеева

Институт нефте- и углехимического синтеза при Иркутском университете, а/я 1665, Иркутск, 664033

Поступило 22 ноября 1979г.

На основе анализа литературных данных показано неаддитивное влияние алкильных групп R_1 и R_2 на щелочной гидролиз сложных эфиров $R_1C(O)OR_2$ и $R_1C(O)SR_2$. Обсуждены природа влияния этих групп в данной реакции и неприменимость принципа изостерности к стерическому эффекту групп OR и SR .

Независимость электронных эффектов ацильной (R_1) и уходящей (OR_2) групп на щелочной гидролиз эфиров карбоновых кислот $R_1C(O)OR_2$ является экспериментальным фактом²⁻⁴. Поэтому для эфиров различного строения соблюдается зависимость⁴

$$\lg k(R_1C(O)OR_2) = a_0 + a_1 [\lg k(R_1C(O)OEt) + \lg k(MeC(O)OR_2)] \quad (I)$$

при хорошей сходимости оценок a_0 и a_1 с их теоретическими значениями⁴ ($-\lg k(MeC(O)OEt)$ и $+1.00$ соответственно). От зависимости (I) заметно отклоняются (в сторону меньших значений k) лишь точки для эфиров с α -разветвленными группами R_1 и R_2 . В последнее время принято считать (например см.⁵), что алкилы неспособны к полярным взаимодействиям. Поэтому в работе⁴ предположено, что указанные отклонения связаны с неаддитивностью стерических эффектов заместителей R_1 и R_2 . Такая неаддитивность должна особенно наглядно проявиться в случае эфиров с объемными заместителями.

Возможность проверить это предположение даст опубликованные недавно данные⁶ по щелочному гидролизу (20°C, 40% вод-

*Часть VIII; см.¹

ный диоксан) трех рядов эфиров $R_1C(O)OMe$, $MeC(O)OR_2$ и $R_1C(O)OR_2$ с алкильными группами R_1 и R_2 . Параллельно рассматриваются также данные⁷ из той же лаборатории по щелочному гидролизу ($35^\circ C$, 40% водный диоксан) эфиров $R_1C(O)SMe$, $MeC(O)SR_2$ и $R_1C(O)SR_2$ с алкильными группами R_1 и R_2 . Рис. 1 и 2 свидетельствуют о несоблюдении соотношения (I) для эфиров с α -разветвленными алкильными группами R_1 и R_2 .

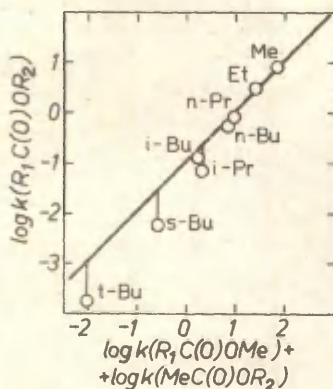


Рис. 1. Проверка соотношения (I) для щелочного гидролиза эфиров $R_1C(O)OR_2$ с алкильными группами $R_1 = R_2$ ($20^\circ C$, 40%-ный диоксан; по данным работы⁶). Прямая линия отвечает теоретической зависимости (см. текст).

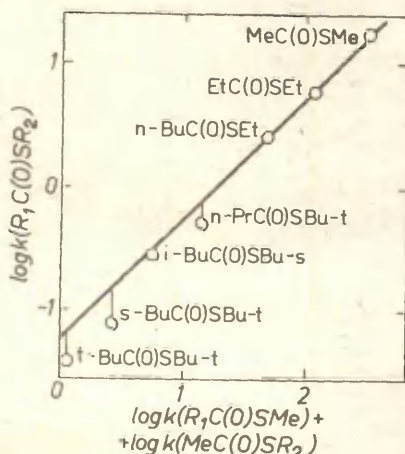
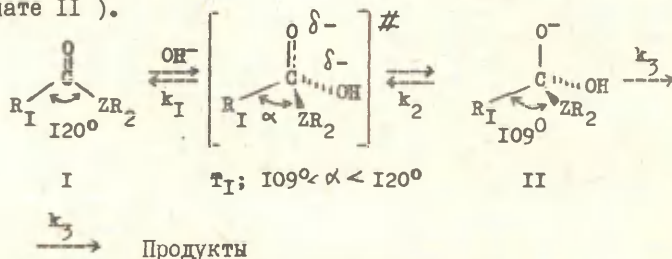


Рис. 2. Проверка соотношения (I) для щелочного гидролиза эфиров $R_1C(O)SR_2$ с алкильными группами R_1 и R_2 ($35^\circ C$, 40%-ный диоксан; по данным работы⁷). Прямая линия отвечает теоретической зависимости (см. текст).

Точки для этих эфиров значимо отклоняются в сторону меньших значений k от прямой с наклоном 1.00 и отрезком ординаты равным $-\lg k(\text{MeC}(\text{O})\text{SMe})$ или $-\lg k(\text{MeC}(\text{O})\text{SMe})$ соответственно. Следовательно, объемные алкильные группы R_1 и R_2 влияют неаддитивно на щелочной гидролиз не только эфиров O -кислот, но также и S -кислот. В пользу стерической природы этого влияния говорят меньшие величины отклонений для S -эфиров, обусловленные большей длиной связи C-S и, следовательно, большей удаленностью R_2 от R_1 .

Причиной неаддитивности стерических эффектов алкилов R_1 и R_2 на гидролиз эфиров карбоновых кислот является, по-видимому, дополнительная дестабилизация переходного состояния T_1 реакции за счет увеличения стерических взаимодействий (усиления взаимного отталкивания) между заместителями R_1 и ZR_2 ($Z = \text{O}$ или S) при уменьшении угла между ними в результате перегибридизации карбонильного углерода (C_{sp^2} в исходном состоянии I и C_{sp^3} в тетраэдрическом интермедиате II).



Тормозящий эффект такого взаимодействия хорошо согласуется с допущением о том, что рассматриваемая реакция контролируется присоединением OH^- ($k_{\text{набл.}} = k_1$; см. 4,8).

Неаддитивность эффектов алкилов R_1 и R_2 на гидролиз $R_1\text{O}(\text{O})ZR_2$ ($Z = \text{O}, \text{S}$) хорошо описывается, в согласии с ПШД, уравнением 9,10 (табл. I, рег. I-I и I-S) *

$$\lg k(R_1\text{C}(\text{O})ZR_2) = a_0 + a_1 X_1 + a_2 X_2 + a_{12} X_1 X_2 \quad (2)$$

если меры X_1 и X_2 влияния R_1 и R_2 определить, как 9,10

* Уравнение (I) следует из (2) при условии $a_{12} = 0$; см. 4

$$X_1 = \lg k(R_1C(O)ZMe) - \lg k(MeC(O)ZMe) \quad (3)$$

$$X_2 = \lg k(MeC(O)ZR_2) - \lg k(MeC(O)ZMe) \quad (4)$$

принимая за стандартные группы $R_1 = R_2 = Me$. При этом оценки a_0 , a_1 и a_2 хорошо сходятся с их теоретическими значениями⁹: $a_1 = a_2 = 1.00$ и $a_0 = \lg k(MeC(O)ZMe) = 0.903$ при $z = 0$ (см.⁶) и 1.24 при $z = s$ (см.⁷). Коэффициенты a_{I2} статистически значимы и $a_{I2}X_1X_2 < 0$, т.к. $X_1, X_2 < 0$ для любых R_1 и R_2 . Исключение этих вкладов приводит (табл. I, рег. I-2 и I-4) к смещению оценок a_1 и a_2 при $z = 0$, и оценки a_0 при $z = 0$.

Таблица I
Коэффициенты и статистики уравнений^а (2) и (9)
для щелочного гидролиза эфиров $R_1C(O)ZR_2$

Рег.	Ур.	z	a_0	a_1	a_2	a_{I2}	n	R	S_0
I-1	(2) ^в	0 ^б	0.898+ +0.033	1.026+ +0.047	1.011+ +0.035	-0.258+ +0.039	21	0.9978	0.079
I-2	(2)	0 ^б	1.019+ +0.053	1.247+ +0.067	1.192+ +0.047	—	22	0.9909	0.155
I-3	(2)	s ^г	1.250+ +0.016	1.007+ +0.020	1.043+ +0.036	-0.189+ +0.038	20	0.9991	0.032
I-4	(2)	s ^г	1.286+ +0.016	1.056+ +0.017	1.134+ +0.030	—	20	0.9982	0.042
I-5	(9)	0 ^д	0.878+ +0.072	1.001+ +0.111	1.398+ +0.108	-0.478+ +0.128	22	0.9893	0.173
I-6	(9)	s ^е	1.389+ +0.085	0.991+ +0.126	0.210+ +0.028	-0.050+ +0.020	16	0.9902	0.120

^аЭкспериментальные данные взяты из^{6,7}; Величины X_1 и X_2 вычислены согласно (3) и (4).^бДля 22 эфиров $R_1C(O)OR_2$ с $R_1 = R_2 = Me, Et, n-Pr, i-Pr, n-Bu, i-Bu, s-Bu$ и $t-Bu$; см.⁶.^вИсключена из-за значимого отклонения точка для $R_1 = R_2 = Pr-i$.^гДля 20 эфиров: $R_1C(O)SMe$ и $MeC(O)SR_2$ и с $R_1 = R_2 = Me, Et, n-Pr, i-Pr, n-Bu, i-Bu, s-Bu, t-Bu$ и $R_1C(O)SR_2$ с R_1 и $R_2 = Et, Et; n-Bu, Et; n-Pr, t-Bu; i-Bu, s-Bu; s-Bu, t-Bu; t-Bu, t-Bu$.^дДля 22 эфиров; см. сноску (^б).^еДля перечисленных в сноске (^г) эфиров, кроме соединений с $R_2 = n-Bu, i-Bu, s-Bu$.

Анализ мер X_1 и X_2

Хорошая линейная зависимость с наклоном, равным 1.00, между величинами X_1 для 0- и 3-эфиров (рег. 2-1, табл.2) свидетельствует о практической идентичности эффектов этих групп в двух сериях. В согласии с результатами⁶, обе шкалы X_1 хорошо коррелируют с константами $E_s(R_1)^*$ (рег.2-2 и 2-3), подтверждая вывод о стерической природе эффектов алкилов на щелочной гидролиз эфиров (сравни с работой⁷).

Для 0-эфиров между мерами X_1 и X_2 одних и тех же в корреляция плохая (рег.2-4). Поскольку в действительности X_2 является^{4,6} мерой влияния группы ZR_2 ($Z = O, S$), между X_2 и константами E_s групп CH_2R_2 , которые принято считать изостерическими^{12,14} с группами OR_2 , существует удовлетворительная корреляция (рег.2-5). Худший стандарт этой регрессии по сравнению с рег.2-2 определяет точность моделирования стерического эффекта OR заместителем CH_2R .

Таблица 2

Коэффициенты и статистики различных^a уравнений $y = a_0 + a_1x$

Рег	y	x	a_0	a_1	n	r	s_0
2-1	X_1^S	X_1^O	-0.048 ± 0.024	1.073 ± 0.030	8 ⁶	0.9977	0.039
2-2	X_1^O	$E_s(R_1)$	-0.078 ± 0.031	0.997 ± 0.042	8 ⁶	0.9948	0.045
2-3	X_1^S	$E_s(R_1)$	-0.134 ± 0.047	1.066 ± 0.064	8 ⁶	0.9895	0.085
2-4	X_2^O	X_1^O	0.020 ± 0.211	1.319 ± 0.269	8 ⁶	0.8943	0.358
2-5	X_2^O	$E_s(CH_2R)$	0.018 ± 0.088	1.393 ± 0.112	8 ⁶	0.9810	0.155
2-6	X_2^O	$X_1^O(CH_2R)$	0.170 ± 0.036	1.224 ± 0.060	4 ⁸	0.9976	0.037
2-7	X_2^S	$E_s(R)$	-0.185 ± 0.065	0.441 ± 0.088	8 ⁶	0.8977	0.117
2-8	X_2^S	$E_s(CH_2R)$	-0.181 ± 0.072	0.416 ± 0.092	8 ⁷	0.8795	0.127
2-9	X_2^S	$E_s(CMe_2R)$	0.253 ± 0.052	0.205 ± 0.015	4 ⁷	0.9948	0.044

Меры X_1 из таблицы 3. Константы E_s из сводки^{11,6}. Для Me, Et, n-Pr, i-Pr, n-Bu, i-Bu, s-Bu и t-Bu.⁶ Только для Me, Et, i-Pr и t-Bu.⁷ Для Me, Et, i-Pr и t-Bu. Для остальных R неизвестны константы E_s заместителей CMe_2R .

Поскольку определяющая скорость стадия гидролиза есть

*В отличие от⁶ нами использованы уточненные¹¹ значения констант E_s .

присоединение OH^- , чувствительность $\lg k$ к стерическим эффектам R_1 и OR_2 должна быть одинаковой⁴, как то имеет место, например, при гидратации альдегидов и кетонов¹³. Поэтому отличие от 1.00 углового коэффициента в рег.2-5 свидетельствует о том, что коэффициент a_1 в зависимости*

$$E_s(\text{ZR}) = a_0 + a_1 E_s(\text{CH}_2\text{R}) \quad (5)$$

при $Z = \text{O}$, по-видимому, больше 1.00, что также подтверждается значимым отличием от 1.00 наклона в следующем из допущения изостерности групп CH_2R и OR уравнении** (рег.2-6)

$$X_2(\text{R}) = a_0 + a_1 X_1(\text{CH}_2\text{R}) \quad (6)$$

В случае S-эфиров, как и для O-эфиров, мера X_2 должна иметь стерическую природу, т.к. константы σ^* групп SR, по-видимому, одинаковы в силу условия $\sigma_{\text{alk}}^* = 0$ и способность SR к резонансному взаимодействию не должна зависеть от алкильной группы R, а величина X_2 есть разность эффектов групп SR и SMe . Однако плохое качество имеет не только корреляция величин $X_2(\text{R})$ с константами $E_s(\text{R})$ (рег.2-7), но также их корреляция с константами $E_s(\text{CH}_2\text{R})$ (рег.2-8), т.е. стерические требования заместителя SR не моделируются стерическими эффектами групп CH_2R . Другими словами, уравнение (5) по-видимому вообще неприменимо к заместителям SR. Вместе с тем, между величинами X_2 четырех групп SR и константами E_s групп SMe_2R ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{i-Pr}$ и t-Bu) существует превосходная корреляция (рег.2-9), свидетельствующая о том, что атом S группы SR по своим стерическим требованиям более похож на фрагмент $-\text{SMe}_2-$ чем на метиленовый мостик $-\text{CH}_2-$. Тот факт, что угловой коэффициент рег.2-9 значительно меньше 1.00, свидетельствует о том, что заместитель SR неизостерен с Me_2CR , и указывает лишь на применимость ЛСЭ к стерическим эффектам этих групп.

*Уравнение (5) - математическая форма записи принципа изостерности в формулировке¹². По определению¹² $a_0 = 0$, $a_1 = 1.00$.

**Уравнение (6) эквивалентно уравнению

$$\lg k(\text{MeC(O)OR}) = A + B \lg k(\text{RCH}_2\text{C(O)OMe}) \quad (6a)$$

При точном соблюдении принципа изостерности для групп CH_2R и OR , т.е. при $a_1 = 1.00$ в уравнении (5), коэффициент B в уравнении (6a) также должен быть равен 1.00.

Малую величину a_I в рег.2-9 по сравнению с рег.2-5 можно, по-видимому, объяснить большей длиной связи $(=C)-S$, т.е. большей удаленностью групп R_2 в S-эфирах от реакционного центра по сравнению с группой R_2 в O-эфирах, и соответственно меньшим стерическим эффектом этих групп. Согласно 2-9, между стерическими постоянными групп SR и SM_e_2R существует линейная зависимость*

$$E_s(SR) = a_0 + a_I E_s(SMe_2R) \quad (7)$$

с угловым коэффициентом a_I , значительно меньшим единицы.

Сравнивая рег.2-5, 2-2 и 2-9 в табл.2, можно заметить, что по мере роста длины связи $^{I5} (=C)-Z$ ($Z = O, CH_2, S$) уменьшается величина a_I , т.е. стерическое влияние заместителя OR более интенсивно, чем моделирующей его группы CH_2R , т.к. связь $(=C)-O$ короче связи $(=C)-C$, тогда как стерическое влияние группы SR менее интенсивно, чем влияние моделирующего его заместителя SM_e_2R , т.к. связь $(=C)-S$ значительно длиннее связи $(=C)-C$. Другими словами, по мере удлинения связи, за счет удлинения заместителя ZR ($Z = O, CH_2, S$) от реакционного центра происходит уменьшение стерического эффекта этого заместителя. Этот вывод подтверждается существованием превосходной корреляции между величиной a_I в рег.2-5, 2-2 и 2-9 табл.2 и длиной l (Å) соответствующей связи $(=C)-Z$ (1.36, 1.51 и 1.82¹⁵ для связей $(=C)-O$, $(=C)-C$ и $(=C)-S$ соответственно; см. ¹⁵)

$$a_I = (4.899 \pm 0.021) + (-2.580 \pm 0.014) l$$

$$n = 3, \quad R = 0.9999 \quad a_0 = 0.004 \quad (8)$$

Таким образом, к стерическому эффекту групп ZR , где Z - гетероатом типа O или S , приложим, по-видимому, не принцип изостерности, согласно которому константа E_s такой группы приравнивается константе E_s "изостерного" ей фрагмента CH_2R , а принцип ЛСЭ, предполагающий наличие лишь линейного соотношения ^{13,14}

*Полученные здесь результаты противоречат заключению Чартона о хорошей применимости принципа изостерности, т.е. соотношения (5) с ограничениями $a_0=0$ и $a_I=1$, к стерическим эффектам групп OR и ZR .

**Принята равной длине связи $C-S$ в сульфидах; см. ¹⁵.

между константами E_s групп ZR и изотопологических им углеводородных радикалов. Причем, если для заместителей OR изотопологическими являются группы CMe_2R , то для заместителей SR изотопологическими, по-видимому, будут уже группы CMe_2R .

Учитывая, что совместный эффект групп R_I и ZR_2 на гидролиз $R_1C(O)ZR_2$ хорошо описывается неаддитивным уравнением (2) и что эффекты этих групп на $lg k$ имеют стержескую природу^{*}, можно предположить, что неаддитивное влияние групп R_I и ZR_2 на $lg k(R_1C(O)ZR_2)$ будет описываться уравнением

$$lg k(R_1C(O)ZR_2) = a_0 + a_1E_s(R_I) + a_2E_s(ZR_2) + a_{12}E_s(R_I)E_s(ZR_2) \quad (9)$$

где $E_s(R_I)$ — стерическая константа группы R_I , $E_s(ZR_2)$ — стерическая константа соответствующего алкила, изотопологического заместителю OR_2 или ZR_2 ; $a_1 + a_{12}$ — коэффициенты. Соответствующие регрессии приведены в табл. I (рег. I-5 и I-6). Они отличаются хорошим качеством корреляции, статистической значимостью перекрестных членов и совпадением коэффициентов a_1 и a_2 с соответствующими значениями в табл. 2. Перекрестный член каждой регрессии отрицателен, что свидетельствует о дестабилизирующей роли стерических взаимодействий между заместителями R_I и ZR_2 в переходном состоянии процесса. Большие величины стандартных отклонений S_0 этих регрессий определяются точностью моделирования стерического эффекта группы OR_2 соответствующим изотопологическим алкилом и точностью описания константами E_s влияния R_I в S-эфирах (табл. 2).

Все регрессионные уравнения настоящей работы получены на ЭВМ "Одра-1304" и "Найри-С" ВЦ ИГУ по программам многомерного регрессионного анализа, основанным на алгоритмах¹⁶.

*При независимости индукционного и резонансного эффектов групп ZR_2 от алкильного радикала, соответствующие этим эффектам вклады постоянны для различных заместителей R_2 .

Таблица 3

Меры X_1 и X_2 влияния R_1 и R_2 на щелочной гидролиз эфиров $R_1C(O)ZR_2$

Замес- титель	Z = O		Z = S	
	X_1^a	X_2^b	X_1^a	X_2^b
Me	0	0	0	0
Bt	-0.138	-0.317	-0.181	-0.260
n-Pr	-0.427	-0.450	-0.515	-0.372
i-Pr	-0.547	-1.030	-0.702	-0.481
n-Bu	-0.476	-0.524	-0.573	-0.442
i-Bu	-0.982	-0.629	-1.120	-0.446
s-Bu	-1.104	-1.320	-1.232	-0.624
t-Bu	-1.473	-2.358	-1.588	-0.840

^aВычислено по уравнению (2) из данных^{6,7}.

^bВычислено по уравнению (3) из данных^{6,7}.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Елисеева Г.Д., Истомин Б.И., Калабина А.В., ЖОХ, 49, 1912 (1979)
2. Kirsch J.F., Clewell W., Simon A., J. Org. Chem., 33, 127 (1968)
3. Богатков С.В., Реакц. способн. орг. соед., I4, 159 (1977); Бабаева Л.Г., Богатков С.В., Кругликова Р.И., Унковский Б.В., Реакц. способн. орг. соед., II, 561 (1974)
4. Истомин Б.И., Финкельштейн Б.Л., Елисеева Г.Д., Реакц. способн. орг. соед., I6, 212 (1979)
5. Риче К.Д., Седжер У.Х., в кн. "Современные проблемы физической органической химии", "Мир", М., 1967; Истомин Б.И., Пальм В.А., Реакц. способн. орг. соед., 9, 423 (1972); Истомин Б.И., Канд. диссертация, ТГУ, Тарту, 1973; Hine J., Structural Effects on Equilibria in Organic Chemistry, J. Wiley, 1974; Ritchie K., Physical Organic Chemistry, The Fundamental Concepts, M.Dekker Inc., N.Y., 1975

- Пальм В.А., "Основы количественной теории органических реакций", "Химия", Л., 1977; Charton M., J. Am. Chem. Soc., 97, 1552, 3691 (1975); 99, 5687 (1977); J. Org. Chem., 44, 903 (1979); Bodwell F.J., Fried H.B., Tetrahedron Letters, 1121 (1977)
6. Idoux J.P., Schreck J.O., J. Org. Chem., 43, 4002 (1978)
7. Idoux J.P., Hwang P.R.T., Hancock C.K., J. Org. Chem., 38, 4239 (1973)
8. Истомин Б.И., Финкельштейн Б.Л., Сухоруков Ю.И., Донских В.И., Реакц. Способн. орг. соедин., 14, 492 (1977)
9. Пальм В.А., "Основы количественной теории органических реакций", "Химия", Л., 1967
10. Рудаков Е.С., ДАН СССР, 241, 635 (1978)
11. MacPhee J.A., Panaye A., Dubois J.-F., Tetrahedron, 34, 3553 (1978)
12. Богатков С.В., Попов А.Ф., Литвиненко Л.М., Реакц. способн. орг. соедин., 6, 1011 (1969); Тальвик И.В., Пальм В.А., Реакц. способн. орг. соедин., 8, 445 (1974)
13. Богатков С.В., Турьян Я.И., ЖОрХ, 13, 2486 (1977); Fastrez J., J. Am. Chem. Soc., 99, 7004 (1977); Guthrie J.P., Can. J. Chem., 53, 898 (1975); Sander E.G., Jencks W.P., J. Am. Chem. Soc., 90, 6145 (1968)
14. Charton M., J. Org. Chem., 42, 3531 (1977); 43, 1161 (1978)
15. Гордон А., Форд Р., "Спутник химика", "Мир", 1976, стр. 127
16. Драйпер Н., Смит Г., "Прикладной регрессионный анализ", "Статистика", М., 1973

СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИЙ НУКЛЕОФИЛЬНОГО
ЗАМЕЩЕНИЯ ПРИ ФОСФОРИЛЬНОЙ И КАРБОНИЛЬНОЙ
ГРУППАХ.Х. СОВМЕСТНОЕ ВЛИЯНИЕ СТРОЕНИЯ АЦИЛЬ-
НОЙ И УХОДЯЩЕЙ ЧАСТЕЙ НА ЩЕЛОЧНОЙ ГИДРОЛИЗ
ФЕНИЛОВЫХ ЭФИРОВ ТИОНФОСФИНОВЫХ КИСЛОТ

Б.И.Истомин, Г.Д.Елисеева

Институт нефте- и углехимического синтеза при
Иркутском университете, Иркутск, 664003

Поступило 22 ноября 1979г.

Спектрофотометрически измерены бимолекулярные константы скорости щелочного гидролиза ряда р-замещенных фениловых эфиров диметил-, метилфенил-, и дифенилтионфосфиновых кислот $R_1R_2P(S)OAr$ в 50%-ном (по объему) водном этаноле при 25°. Показаны удовлетворительная применимость принципа ЛСЭ к влиянию строения уходящей группы и кислотной части тионфосфинатов на их щелочной гидролиз и практически аддитивное влияние этих факторов в данной реакции. Найдена существенная неаддитивность эффектов групп R_1 и R_2 на щелочной гидролиз $R_1R_2P(S)OAr$.

Кинетические закономерности щелочного гидролиза эфиров тионфосфиновых кислот в целом мало изучены¹⁻⁵ по сравнению, например, со щелочным гидролизом фосфинатов. Однако накопленные в нашей лаборатории экспериментальные данные по кинетике щелочного гидролиза р-замещенных фениловых эфиров различных тионфосфиновых кислот позволяют оценить характер совместного влияния строения кислотной и спиртовой частей молекул эфиров на их реакционную способность в данной реакции.

В табл. I сведены бимолекулярные константы k_2 (л/моль

сек) скорости гидролиза эфиров $\text{Me}_2\text{P}(\text{S})\text{OC}_6\text{H}_4\text{Y-p}$ (I), $\text{MePhP}(\text{S})\text{OC}_6\text{H}_4\text{Y-p}$ (II) и $\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{OC}_6\text{H}_4\text{Y-p}$ (III) в 50%ном (об.%) водном этаноле при 25°. Кинетические измерения выполнены спектрофотометрически в псевдомомолекулярных условиях (избыток NaOH) аналогично⁶⁻⁸. Данные для серий I и III опубликованы ранее^{4,5}. Эфиры II, как и эфиры I и III, синтезированы взаимодействием соответствующих фенолов с хлорангидридом кислоты, полученным расщеплением $\text{MePhP}(\text{S})-(\text{S})\text{PPhMe}$ аналогично⁹. Чистота эфиров контролировалась методами ТСХ и ПМР.

Таблица I

Бимолекулярные константы k_2 скорости щелочного гидролиза эфиров $\text{R}_1\text{R}_2\text{P}(\text{S})\text{OC}_6\text{H}_4\text{Y-p}$ в 50% (по об.) водном этаноле при 25°

Y	$k_2, \text{л./моль сек}$		
	$\text{Me}_2\text{P}(\text{S})\text{OAr}$	$\text{MePhP}(\text{S})\text{OAr}$	$\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{OAr}$
NO_2	9.866 ± 0.280^b	5.226 ± 0.093^a	0.191 ± 0.007^b
Br	0.676 ± 0.014^5	0.589 ± 0.010^a	0.0129 ± 0.0002^b
H	0.276 ± 0.006^5	0.192 ± 0.008^a	0.0035 ± 0.0000^b
Me	0.172 ± 0.006^5	0.107 ± 0.002^a	0.00173 ± 0.00001^b

^aИзмерено в этой работе. ^bУточненные значения. В работе⁴ приведены значения k_2 0.142 ± 0.004 ($\text{Y} = \text{NO}_2$), 0.0088 ± 0.0003 ($\text{Y} = \text{Br}$), 0.00397 ± 0.0008 ($\text{Y} = \text{H}$) и 0.00170 ± 0.00006 ($\text{Y} = \text{Me}$).

Влияние уходящей ароксильной группы на величину k_2 в сериях I – III адекватно описывается константами σ^0 арильных заместителей, аналогично щелочному гидролизу м,р-замещенных фенилбензоатов¹⁰, фенилацетатов^{7,8}, фенилтозилатов¹¹ и дифенилфосфинатов⁶. Параметры соответствующих уравнений Гаммета-Тафта приведены в табл. 2 (рег. I – 3 для серий I – III соответственно). Серии I – III отличаются высокой чувствительностью ($\rho = a_1$; см. табл. 2) к эффекту уходящей группы близкой к величине ρ для фенилтозилатов^{11,12}, но существенно большей, чем ρ для фениловых эфиров карбоновых кислот в воде и в 50%-ном этаноле^{7,8,10}. Кроме того, в сериях I – III

Таблица 2
Коэффициенты и статистики линейных регрессий вида

$$y = a_0 + a_1 X$$

	Y	X	a_0	a_1	n	r	s
1	$\lg k(I)^A$	\bar{b}^0	-0.565 ± 0.028	1.718 ± 0.060	4	0.998	0.048
2	$\lg k(II)^B$	\bar{b}^0	-0.713 ± 0.031	1.624 ± 0.066	4	0.998	0.052
3	$\lg k(III)^B$	\bar{b}^0	-2.461 ± 0.032	1.973 ± 0.069	4	0.998	0.055
4	$\lg k(I-III)^{\Gamma}$	X	0.718 ± 0.107	1.009 ± 0.127	3	0.993	0.165
5	$\lg k(I-III)^{\Theta}$	X	-0.354 ± 0.107	1.053 ± 0.127	3	0.993	0.165
6	$\lg k(I-III)^{\Xi}$	X	-1.038 ± 0.058	1.202 ± 0.069	3	0.998	0.089
7	$\lg k(I-III)^{\Xi}$	X	-0.809 ± 0.078	1.134 ± 0.093	3	0.997	0.121
8	$\lg k(I-III)^{\Gamma}$	pK_a^H	30.567 ± 1.896	-6.475 ± 0.406	3	0.998	0.081
9	$\lg k(I-III)^{\Xi}$	pK_a^H	30.841 ± 5.833	-6.767 ± 1.249	3	0.983	0.250
10	$\lg k(I-III)^{\Xi}$	pK_a^H	32.859 ± 4.959	-7.303 ± 1.002	3	0.989	0.213
11	$\lg k(I-III)^{\Xi}$	pK_a^H	34.723 ± 4.339	-7.757 ± 1.701	3	0.992	0.186
12	$\lg k(I-III)^{\Gamma}$	pK_a^L	1.512 ± 0.311	-5.851 ± 1.275	3	0.979	0.261
13	$\lg k(I-III)^{\Xi}$	pK_a^L	1.678 ± 0.415	-8.112 ± 1.701	3	0.971	0.348
14	$\lg k^B(I-III)^{\Gamma}$	$\lg k^0(I-III)^M$	-1.674 ± 0.087	1.534 ± 0.063	3	0.999	0.053
15	$\lg k^B(I-III)^{\Theta}$	$\lg k^0(I-III)^M$	-2.856 ± 0.177	1.623 ± 0.128	3	0.996	0.108
16	$\lg k^B(I-III)^{\Xi}$	$\lg k^0(I-III)^M$	-3.498 ± 0.098	1.745 ± 0.071	3	0.999	0.060
17	$\lg k^B(I-III)^{\Xi}$	$\lg k^0(I-III)^M$	-3.888 ± 0.039	1.849 ± 0.028	3	0.999	0.024

^AДля серии I. ^BДля серии II. ^BДля серии III. Константы \bar{b}^0 из II. ^ГДля $y = \log_2$. ^ДПо определению X (см. (I)). ^ЕДля

$Y = Br$. ²Для $Y = Me$. ³Для $Y = H$. ⁴Величины pK_a кислот $R_1R_2P(O)CH_2COOH$ в 50%-ном (по об.) водном этаноле при 25°. ⁵Величины pK_a (H_2O , 25°) кислот $R_1R_2P(O)OH$. Значения pK_a при $R_1, R_2 = Me$ и $R_1, R_2 = Ph$ взяты из компиляции ¹⁵. При $R_1 = Me$ и $R_2 = Ph$ величина $pK_a = 4,19$ оценена по уравнениям работы ¹⁵. ⁶Корреляция $lg k(R_1R_2P(S)OAr)$ с $lg k$ щелочного гидролиза фосфинатов $R_1R_2P(O)OMe$ в метилцеллозольме при 75° ¹⁶.

наблюдается слабая зависимость величины p от строения кислотной части эфира: значение p минимально для серии II. С другой стороны, однако, величины p серий I и II или I и III не различаются статистически значимо.

Влияние ацильной части. Последовательное замещение групп Ph на Me в ацильной части тиофосфинатов ускоряет их щелочной гидролиз (см. табл. I). Аналогичный эффект наблюдается в эфирах карбоновых кислот (ср. данные ⁷⁻⁹). К эффекту строения ацильной части на гидролиз I ~ III хорошо применим принцип ЛСЭ: между величинами $lg k$ двух рядов эфиров $R_1R_2P(S)OC_6H_4Y_1$ и $R_1R_2P(S)OC_6H_4Y_2$ ($Y_1 \neq Y_2$) с переменной ацильной частью существует линейная зависимость (см. рис. I). Поэтому в соответствии с ¹³ меру X эффекта строения ацильной части на величину k можно ввести операционно как, например разность

$$X = lg k(R_1R_2P(S)OC_6H_4NO_2-p) - lg k(MePhP(S)OC_6H_4NO_2-p) \quad (1)$$

Согласно табл. I, X равно 0.267, 0.00 и -1.437 для серий I, II и III соответственно. В табл. 2 рег. 4 + 7 показывают хорошее качество описания уравнением

$$lg k(R_1R_2P(S)OAr) = a_0 + a_1X \quad (2)$$

эффекта строения R_1 и R_2 на гидролиз $R_1R_2P(S)OC_6H_4Y-p$ с $Y = NO_2, Br, H$ и Me соответственно. Следует отметить практическую независимость оценок коэффициента a_1 уравнения (2) от заместителя в ароксигруппе.

Между величинами $lg k$ гидролиза $R_1R_2P(S)OC_6H_4Y-p$ с любым Y и величиной pK_a кислот ¹⁴ $R_1R_2P(O)CH_2COOH$ в тех же условиях (50% (по об.) водный этанол, 25°) существует хорошая корреляция (рег. 8 + II в табл. 2). Несколько худшая корр-

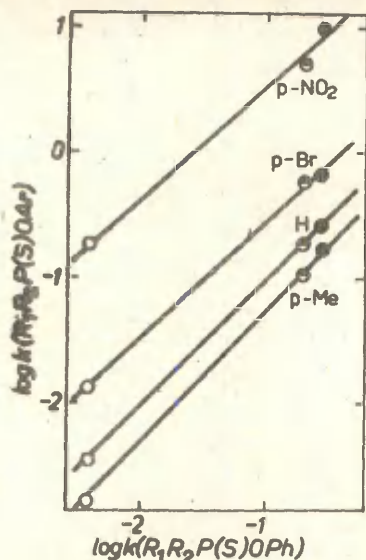


Рис. I. Иллюстрация применимости принципа ЛСЭ к влиянию строения ацильной части тиофосфинатов $R_1R_2P(S)OC_6H_4Y-p$ на их щелочной гидролиз. Точки ○, ◐ и ● соответствуют дифенил-, фенилметил- и диметилтиофосфинатам.

ления наблюдается с pK_a кислот $R_1R_2P(O)OH$ в воде при 25° I5 (см. рег. I2 и I3 в табл. 2). Наличие таких корреляций, по-видимому, указывает на сходную природу эффектов заместителей R_1 и R_2 на эти три процесса. С другой стороны, между величинами $lg k$ щелочного гидролиза эфиров $R_1R_2P(S)OAr$ и метиловых эфиров соответствующих фосфиновых кислот¹⁶ $R_1R_2P(O)OMe$ в 40%-ном метилцеллозолье при 75° существует превосходная корреляция (см. рег. I4-I7 в табл. 2), отражающая однотипный характер влияния структуры ацильной части в этих сериях. Такая зависимость имеет принципиальное значение, так как вместе с однотипностью влияния строения уходящей ароксильной группы на гидролиз эфиров фосфиновых и тиофосфиновых кислот (см.⁴⁻⁶), по-видимому, указывает если не на идентичность, то по крайней мере на большое сходство детальных механизмов двух реакций.

Совместное влияние ацильной и спиртовой частей. Хорошая приложимость принципа ЛСЭ к влиянию строения ацильной и уходящей частей тиофосфинатов на их щелочной гидролиз

предполагает, что совместное влияние этих факторов на величину $\lg k$ должно описываться уравнением

$$\lg k(R_1R_2P(S)OAr) = a_0 + a_1X + a_2Y' + a_{12}XY' \quad (3)$$

где X и Y' — меры влияния строения ацильной и уходящей групп соответственно; a_0 и a_{12} — коэффициенты. Если, в соответствии с IIII, меры влияния X и Y' определить как¹⁶

$$X = \lg k(R_1R_2P(S)OC_6H_4Y_0) - \lg k(HePhP(S)OC_6H_4Y_0) \quad (4)$$

$$Y' = \lg k(HePhP(S)OC_6H_4Y) - \lg k(HePhP(S)OC_6H_4Y_0) \quad (5)$$

где Y_0 — заместитель Y принятый за стандартный, то коэффициенты a_0 и a_2 должны удовлетворять соотношениям¹³,

$a_0 = \lg k(HePhP(S)OC_6H_4Y_0)$ и $a_1 = a_2 = 1$, что позволяет судить¹⁷ о реальной значимости перекрестного члена $a_{12}XY'$, отражающего неаддитивность в структурных эффектах, описывающихся мерами X и Y' .

Таблица 3

Коэффициенты и статистики уравнения (3)

Рег.	a_0	a_1	a_2	a_{12}	n	R	S_0
I-A ^a	-0.714 ⁺ 0.023	1.009 ⁺ 0.023	1.034 ⁺ 0.031	-0.102 ⁺ 0.030	12	0.999	0.058
I-B ^a	-0.737 ⁺ 0.033	0.966 ⁺ 0.029	1.083 ⁺ 0.038		12	0.997	0.085
2-A ^b	0.692 ⁺ 0.054	0.982 ⁺ 0.054	1.045 ⁺ 0.044	-0.133 ⁺ 0.053	12	0.997	0.088
2-B ^b	0.737 ⁺ 0.058	1.097 ⁺ 0.045	1.088 ⁺ 0.047		12	0.996	0.104
3-A ^b	-0.804 ⁺ 0.033	1.143 ⁺ 0.039	1.702 ⁺ 0.069	-0.179 ⁺ 0.082	12	0.997	0.085
3-B ^b	-0.821 ⁺ 0.038	1.097 ⁺ 0.039	1.772 ⁺ 0.074		12	0.996	0.101

^a Шкалы X и Y' вычислены по уравнениям (4) и (5). $Y_0 = H$.

^b Шкалы X и Y' рассчитаны по (4) и (5); при $Y_0 = NO_2$. Шкала X вычислена по уравнению (4) при $Y_0 = H$. За меру Y' влияния

* Соединения II выбраны за основу шкал X и Y' по соображениям удобства, так как соответствующие им значения k лежат между величинами k серий I и III.

строения уходящей группы взята константа $\bar{\sigma}^0$ заместителя в ароксильной группе.

В табл. 3 приведены результаты обработки данных табл. I по уравнению (3) для $Y_0 = H$ (рег. I), $Y_0 = NO_2$ (рег. 2) и при $Y = \bar{\sigma}^0$ (рег. 3). Уравнение (3) хорошо описывает величины всех тиофосфинатов. При этом в рег. I-A и 2-A оценки $a_0 + a_2$ хорошо сходятся с их теоретическими значениями, а оценки a_{12} статистически значимы, но малы по величине. Исключение неаддитивных вкладов не приводит к существенному ухудшению качества описания экспериментальных данных (рег. I-B и 2-B) и значимому смещению оценок $a_0 + a_2$ относительно их теоретических значений. Аналогичная ситуация наблюдается в рег. 3-A и 3-B, в которых мерой эффекта уходящей группы является константа $\bar{\sigma}^0$. Таким образом, структурные эффекты кислотной и спиртовой частей на щелочной гидролиз изученных тиофосфинатов в первом приближении взаимно независимы. Во всяком случае, неаддитивность этих эффектов, по-видимому, незначительна. Аналогичная независимость эффектов ацильной и спиртовой частей наблюдается^{18,19} в щелочном гидролизе эфиров карбоновых кислот $H_1C(O)OR_2$, кроме тех случаев, когда оба заместителя R_1 и R_2 - \angle -разветвленные алкилы²⁰. С другой стороны, эффект групп Y_1 и Y_2 на щелочной гидролиз аромати-

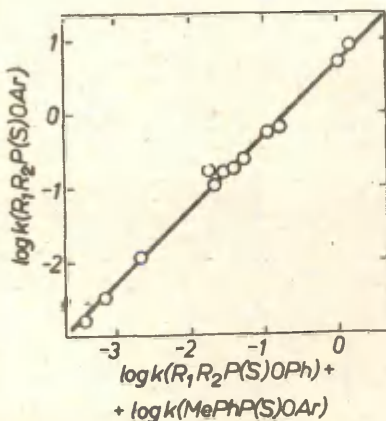


Рис. 2. Корреляция между величинами $\lg k(R_1R_2P(S)OAr)$ и суммой $\lg k(R_1R_2P(S)OPh) + \lg k(MePhP(S)OAr)$. Прямая линия отвечает теоретической зависимости с угловым коэффициентом $a_1 = 1.00$ и отрезком ординаты $a_0 = -\lg k(MePhP(S)OPh) = 0.717$ (см. табл. I)

ческих сульфонов $\text{Y}_1\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{OC}_6\text{H}_4\text{Y}_2$, по-видимому, существенно неаддитивен²¹. Указанные особенности взаимного влияния кислотной и спиртовой частей эфиров различных типов кислот связаны, по-видимому, с особенностями механизмов их реакций. Сходство в характере влияния уходящей группы и во взаимном влиянии кислотной и спиртовой частей в сериях тионфосфинатов и феноловых эфиров карбоновых кислот может быть связано со сходством детальных механизмов их щелочного гидролиза.

Дополнительный довод в пользу практической аддитивности эффектов ацильной и спиртовой частей на щелочной гидролиз тионфосфинатов можно получить следующим образом. Если в уравнении (3) допустить $a_{\text{I}2} \approx 0$, то с учетом содержания мер X и Y' (см. уравнения (4) и (5)) это уравнение приводится при $Y_0 = X$ к виду

$$\lg k(\text{R}_1\text{R}_2\text{P}(\text{S})\text{OAr}) = -\lg k(\text{MePhP}(\text{S})\text{OPh}) + [\lg k(\text{R}_1\text{R}_2\text{P}(\text{S})\text{OPh}) + \lg k(\text{MePhP}(\text{S})\text{OAr})] \quad (6)$$

т.е. между величинами $\lg k(\text{R}_1\text{R}_2\text{P}(\text{S})\text{OAr})$ и $\lg k(\text{R}_1\text{R}_2\text{P}(\text{S})\text{OPh}) + \lg k(\text{MePhP}(\text{S})\text{OAr})$ в таком случае должна существовать хорошая линейная зависимость с угловым коэффициентом 1.00 и отрезком ординаты, численно равным величине $-\lg k(\text{MePhP}(\text{S})\text{OPh})$ (+0.717, см. табл. I). Рис. 2 показывает хорошую группировку экспериментальных данных вокруг теоретической прямой в этих координатах. Соответствующая рисунку и уравнению (6) регрессия имеет вид

$$\begin{aligned} \lg k(\text{R}_1\text{R}_2\text{P}(\text{S})\text{OAr}) &= (0.751 \pm 0.032) + \\ &+ (1.015 \pm 0.017) [\lg k(\text{R}_1\text{R}_2\text{P}(\text{S})\text{OPh}) + \lg k(\text{MePhP}(\text{S})\text{OAr})] \\ n &= 11, \quad r = 0.9988, \quad S_0 = 0.062 \end{aligned} \quad (6a)$$

От этой регрессии значительно отклоняется (см. рис. 2) только точка для p -нитрофенолового эфира серии III.

Взаимное влияние групп в кислотной части тионфосфинатов. Известно, что эффект групп R_1 и R_2 при фосфорильном атоме фосфора в соединениях $\text{R}_1\text{R}_2\text{P}(\text{O})\text{Y}$ где Y — какой-либо реакционный центр, может быть существенно неаддитивен^{15,22}. Аналогичная неаддитивность во влиянии R_1 и R_2 имеет место в щелочном гидролизе изученных тионфосфинатов, что очевидно из значительного отклонения (см. рис. 3) точки для эфира

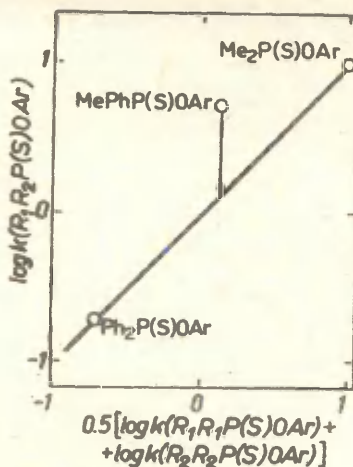


Рис. 3. Несоблюдение аддитивности во влиянии групп R_1 и R_2 на щелочной гидролиз тионфосфинатов $R_1R_2P(S)OAr$, т.е. отклонение точки для $\lg k$ $MePhP(S)OC_6H_4NO_2$ -р от полусуммы величин $\lg k$ эфиров $Ph_2P(S)OC_6H_4NO_2$ -р и $Me_2P(S)OC_6H_4NO_2$ -р. Прямая имеет теоретический наклон ($\lg \alpha = 1.00$) и проходит через начало координат.

$MePhP(S)OAr$ от проходящей через начало координат теоретической прямой с угловым коэффициентом, равным 1.00, в координатах^{22,23} $\lg k(R_1R_2P(S)OAr)$ и $0.5 [\lg k(R_1R_1P(S)OAr) + \lg k(R_2R_2P(S)OAr)]$ при $Ar = p-NO_2C_6H_4$, т.е. величина эфира $MePhP(S)OAr$ значительно отличается от полусуммы величин $\lg k$ эфиров $Ph_2P(S)OAr$ и $Me_2P(S)OAr$ с той же уходящей группой. Эта неаддитивность видна уже из табл. I: замена на Ph одной группы Me в эфирах I ведет к небольшому замедлению реакции (на 20 %); замена на Ph второй группы Me , т.е. переход от эфиров II к III, замедляет реакцию уже примерно в 15 (!) раз. Обсуждение причин такой неаддитивности в эффектах групп R_1 и R_2 на гидролиз изученных эфиров выходит за рамки этой статьи. Можно лишь отметить, что такая неаддитивность может быть вызвана различиями в индукционном, резонансном и стерическом взаимодействии двух Ph -групп в исходном дифенилтионфосфинате и в переходном состоянии реакции (например см. I5, I7, 22).

ЛИТЕРАТУРА

1. Демаджин Н.А., Механизм нуклеофильного замещения у тетра-

*Аналогичная картина наблюдается и при других группах Ar

- адрического атома фосфора, в кн. Р. О'Брайн, Токсичные эфиры кислот фосфора, "Мир", М., 1964
2. Бельский В.Е., Андреева Л.С., Шермергорн И.М., Изв. АН СССР, сер.хим., 2812 (1969)
 3. Бельский В.Е., Беззубова Н.Н., Акамен В.О., Елисеенков В.Н., Рязположенский Р.И., Пудовик А.Н., ДАН СССР, 197, 85 (1971)
 4. Елисеева Г.Д., Истомин Б.И., Калабина А.В., ЖОХ, 48, 1901 (1978)
 5. Елисеева Г.Д., Истомин Б.И., Калабина А.В., ЖОХ, 49, 1912 (1979)
 6. Финкельштейн Б.Л., Сухоруков Ю.И., Истомин Б.И., Реакц. способн. орг. соед., 14, 187 (1977)
 7. Истомин Б.И., Елисеева Г.Д., Финкельштейн Б.Л., Реакц. способн. орг. соед., 15, 525 (1978)
 8. Истомин Б.И., Пальм В.А., Нуммерт В.М., Реакц. способн. орг. соед., 10, 609 (1973)
 9. Цветков Е.Н., Чепайкина Т.А., Кабачник М.И., Авторское свидетельство СССР № 361691 (1975), РЖХим, 1978, ЗНВ611
 10. Пюсса Т.О., Нуммерт В.М., Пальм В.А., Реакц. способн. орг. соед., 9, 697 (1972)
 11. Маремяэ В.М., Пальм В.А., Реакц. способн. орг. соед., 1, № 2, 85 (1964)
 12. Маремяэ В.М., Пальм В.А., Реакц. способн. орг. соед., 2, № 3, 192 (1965); Маремяэ В.М., Асенбуш Ю.Б., Реакц. способн. орг. соед., 2, № 1, 83 (1965)
 13. Пальм В.А., Применение корреляционных уравнений в органической химии, т. I, Издательство ТТУ, Тарту, 1962, стр. 7; Пальм В.А., Реакц. способн. орг. соед., 1, № 1, 7 (1964)
 14. Рудаков Е.С., ДАН СССР, 241, 635 (1978)
 14. Цветков Е.Н., Малеванная Р.А., Петровская Л.И., Кабачник М.И., ЖОХ, 44, 1225 (1974); Цветков Е.Н., Малеванная Р.А., Кабачник М.И., ЖОХ, 45, 716 (1975)
 15. Баранский В.А., Истомин Б.И., Калабина А.В., Реакц. способн. орг. соед., 13, 263 (1976)
 16. Naake P., McCoy D.R., Okamura W., Alpha S.R., Shi-Yin Wong, Tuzee D.A., McNeal J.P., Cook R.D., Tetrahedron Letters,

- 5243 (1968); Cook R.D., Dibert C.E., Schwarz W., Turley P.C.,
Haake P., J. Am. Chem., 95, 8088 (1973)
17. Истомин Б.И., Баранский В.А., Реакц. способн. орг. соед.,
15, 215, 299 (1978)
18. Kirsch J.F., Clewell W., Simon A., J. Org. Chem., 33, 127
(1968)
19. Истомин Б.И., Финкельштейн Б.Л., Елисеева Г.Д., Реакц.
способн. орг. соед., 16, 212 (1979)
20. Истомин Б.И., Финкельштейн Б.Л., Елисеева Г.Д., Реакц.
способн. орг. соед., 16, 450 (1979)
21. Пальм В.А.; Визгерт Р.В., ДАН СССР, 142, 1091, (1962)
22. Истомин Б.И., Баранский В.А., Реакц. способн. орг. соед.,
15, 299 (1978); Баранский В.А., Истомин Б.И., ЖОХ, 49,
(1979)
23. Паулинг Л., Природа химической связи, Госхимиздат, 1947.

СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИЙ НУКЛЕОФИЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ ПРИ ФОСФОРИЛЬНОЙ И КАРБОНИЛЬНОЙ ГРУППАХ. XI. ЩЕЛОЧНОЙ ГИДРОЛИЗ ФЕНИЛОВЫХ ЭФИРОВ ДИМЕТИЛТИОНФОСФИНОВОЙ КИСЛОТЫ В ВОДНО-ЭТАНОЛЬНЫХ СМЕСЯХ. СОПОСТОВЛЕНИЕ С ФЕНИЛАЦЕТАТАМИ.

Б.И.Истомин, Г.Д.Елисеева, А.В.Калабина
Институт нефте- и углехимического синтеза при
Иркутском университете, а/я 1665, Иркутск,
664033

Поступило 30 ноября 1979г.

Спектрофотометрически изучена кинетика щелочного гидролиза ряда р-замещенных феноловых эфиров диметилтионфосфиновой кислоты в воде, 50 и 90% (об.) водном этаноле при 25°. Показаны применимость принципа ЛСЭ к эффекту среды на этот процесс и неаддитивное влияние строения уходящей группы и среды, следствием чего является наблюдаемое в эксперименте обращение характера влияния среды на константу скорости реакции при изменении строения уходящей группы. Полученные результаты сопоставлены с результатами аналогичного исследования щелочного гидролиза фенилацетатов. Обнаружено глубокое сходство во влиянии различных факторов на два процесса, из чего сделан вывод о близости детальных механизмов определяющих скорость стадий в этих реакциях.

Влияние эффектов строения уходящей группы и состава водно-этанольной среды на щелочной гидролиз фенилацетатов $\text{MeC(O)OC}_6\text{H}_4\text{Y-m, p}$ (I) в существенной степени неаддитивно¹. Величины ρ^0 для щелочного гидролиза феноловых эфиров диметилтионфосфиновой кислоты $\text{Me}_2\text{P(S)OC}_6\text{H}_4\text{Y-p}$ (II) в воде и 50%-ном (об.) водном этаноле также сильно различаются². Ниже рассмотрены применимость принципа ЛСЭ к влиянию состава вод-

но-этанольной смеси на щелочной гидролиз II и характер совместного влияния среды и строения уходящей группы в этом процессе. Эти результаты сопоставлены с результатами аналогичного исследования^I для серии I. Гидролиз эфиров II с $Y = Me, B, Br$ и NO_2 изучен спектрофотометрически в псевдомономолекулярных условиях (избыток $NaOH$) при 25° по методике³. Бимолекулярные константы скорости k_2 (л/моль сек) вычислены методом наименьших квадратов из зависимости k_1 от C_{NaOH} (не менее 3 концентраций $NaOH$). Измерения выполнены в воде², 50% (см.²) и 90% (об.) водном этаноле. Для эфиров с $Y = H$ и NO_2 влияние состава среды изучено более подробно. Экспериментальные данные сведены в табл. I.

Таблица I

Бимолекулярные константы скорости k_2 (л/моль сек) щелочного гидролиза эфиров $Me_2P(S)OC_6H_4Y-p$ при 25°

Y	% ^a	k_2	Y	% ^a	k_2
NO ₂	0	5.122 \pm 0.072 ^б	H	90	0.819 \pm 0.010
	10	6.048 \pm 0.162		0	0.369 \pm 0.006 ^б
	30	7.275 \pm 0.045		30	0.329 \pm 0.006
	40	8.024 \pm 0.186		50	0.267 \pm 0.006 ^б
	50	9.866 \pm 0.280 ^б		80	0.245 \pm 0.003
	70	11.933 \pm 0.451	Me	90	0.223 \pm 0.006
	80	12.998 \pm 0.176		0	0.238 \pm 0.004 ^б
	90	15.144 \pm 0.428		50	0.172 \pm 0.006 ^б
Br	0	0.629 \pm 0.007 ^б		90	0.151 \pm 0.007
	50	0.677 \pm 0.014 ^б			

^a% (об.) содержания этанола в среде. ^бИз работы².

Обработка результатов измерений и расчет уравнений регрессий выполнены на ЭВМ "Наири-С" и "Одра-1304". Синтез соединений II описан ранее².

Как и в серии I, влияние строения ароксильной уходящей группы на скорость гидролиза эфиров II во всех изученных средах адекватно описывается (рег. I + 3, табл. 2) константами^б.

Таблица 2

Коэффициенты и статистики различных линейных
регрессий вида $y = A + Bx$

Рег.	y	x	A	B	n	r	s_0
I	$\lg k^{PS}, H_2O$	$\bar{\sigma}^{0a}$	-0.464 ± 0.035	1.285 ± 0.075	4	0.996	0.059
2	$\lg k^{PS}, 50\% \text{ } ^\circ$	$\bar{\sigma}^0$	-0.565 ± 0.028	1.719 ± 0.060	4	0.998	0.047
3	$\lg k^{PS}, 90\% \text{ } ^B$	$\bar{\sigma}^0$	-0.598 ± 0.031	1.978 ± 0.065	4	0.998	0.051
4	$\lg k^{CO}, H_2O$	$\bar{\sigma}^0 \Gamma$	0.159 ± 0.012	0.946 ± 0.025	4	0.993	0.020
5	$\lg k^{CO}, 50\% \text{ } ^\circ$	$\bar{\sigma}^0 \Gamma$	0.151 ± 0.020	1.376 ± 0.043	4	0.999	0.034
6	$\lg k^{CO}, 90\% \text{ } ^B$	$\bar{\sigma}^0 \Gamma$	0.192 ± 0.029	1.734 ± 0.062	4	0.998	0.049
7	ρ^{PS}	ρ^{CO}	0.466 ± 0.115	0.884 ± 0.083	3	0.995	0.046
8	$\lg k^{PS}(Y=NO_2)$	$\lg k^{PS}(Y=H)^{\Gamma}$	-0.160 ± 0.079	-2.050 ± 0.142	5	0.992	0.026
8a	"	"	—	-1.773 ± 0.030	5	0.999	0.037
9	$\lg k^{PS}(Y=NO_2)$	$\lg k^{COe}(Y=NO_2)$	0.072 ± 0.061	0.642 ± 0.043	5	0.993	0.024
9a	"	"	—	0.692 ± 0.008	5	0.999	0.025
10	$\lg k^{PS}, H_2O$	$\lg k^{CO}, H_2O$	-0.679 ± 0.062	1.352 ± 0.114	4	0.993	0.085
11	$\lg k^{PS}, 50\% \text{ } ^\circ$	$\lg k^{CO}, 50\% \text{ } ^\circ$	-0.754 ± 0.035	1.248 ± 0.048	4	0.998	0.052
12	$\lg k^{PS}, 90\% \text{ } ^B$	$\lg k^{CO}, 90\% \text{ } ^B$	-0.817 ± 0.021	1.140 ± 0.022	4	0.999	0.038
13	A (10+12)	$s^{CO} \text{ } ^\Gamma$	-0.679 ± 0.003	-0.187 ± 0.005	3	0.999	0.003
14	B (10+12)	s^{CO}	1.354 ± 0.005	-0.285 ± 0.010	3	0.999	0.005

^aКонстанты $\bar{\sigma}^0$ согласно⁴. Для p-Вг принято $\bar{\sigma}^0 = \sigma^0$ (см.⁵). [°]В 50% водном этаноле. ^BВ 90% этаноле. ^ΓЭти регрессии отличаются от приведенных в работе¹ из-за различий в

шкалах констант $\bar{\sigma}^0$. Уточненное значение k для незамещенного эфира I в воде взято из работы⁶. Для сред содержащих 0, 30, 50, 80 и 90% (об.) этанола. ⁶Зависимость между величинами $\lg k$ эфиров I и II с $\bar{\sigma}^0$ в средах, содержащих 0, 40, 50, 70 и 90% (об.) этанола. ¹²Корреляция свободных членов A регрессий I0+I2 с величиной $\bar{\sigma}^{CO}$. ⁸Корреляция наклонов B регрессий I0+I2 с величиной $\bar{\sigma}^{CO}$.

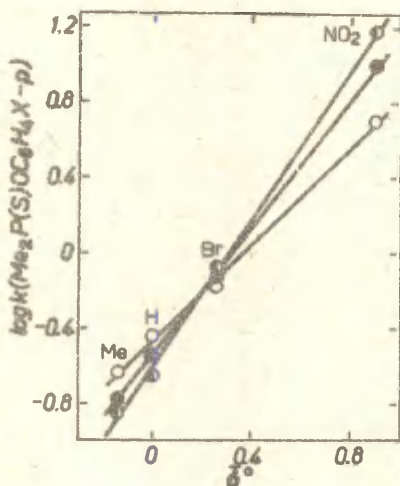


Рис. I. Зависимость от констант $\bar{\sigma}^0$ величин $\lg k$ щелочного гидролиза эфиров $\text{Me}_2\text{P(S)OAr}$ в воде (○), 50 (●) и в 90% (⊙) водном этаноле при 25°.

Величина ρ^0 растет с увеличением содержания этанола и выше соответствующих величин для серии I, определенных в тех же условиях (Рег. 4+6, табл. 2). Однако между величинами ρ^0 для двух серий существует хорошая линейная зависимость (Рег. 7), которой свидетельствует о том, что в серии I ρ^0 более чувствительно к изменению состава среды. Сильная зависимость ρ^0 для серии II от состава среды свидетельствует о существовании неаддитивности^{7,8} эффектов строения и среды на эту серию. Подтверждает это экспериментальная реализация в данной серии явления^{7,8} изопараметричности (см. рис. I и табл.

I) типа⁹ среда-строение, т.е. обращение эффекта среды на величину k при изменении строения уходящей группы. Величина k для эфиров с $Y=NO_2$ и Br увеличивается, а для эфиров с $Y = H$ и Me уменьшается с ростом содержания этанола. Аналогичное явление наблюдалось в щелочном гидролизе эфиров I в смесях воды с этанолом.

К влиянию состава среды на серию II также применим принцип ЛСЗ, о чем свидетельствует хорошая линейная зависимость между величинами $\lg k$ эфиров с $Y=H$ и $p-NO_2$ (табл. 2, Рег.8 и 8а; рис.2, прямая А) при изменении содержания этанола в смеси от 0 до 90%. Обращает внимание отрицательный угловой коэффициент зависимости (см. рис.1 и 2) и тот факт, что линия регрессии проходит через точку с координатами (0;0).

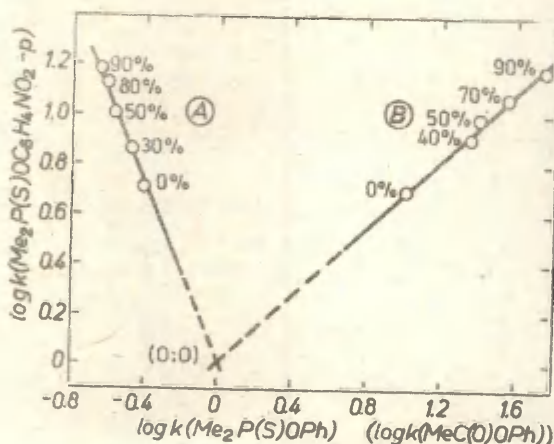


Рис.2. Зависимость между величинами $\lg k$ для щелочного гидролиза эфира $\text{Me}_2\text{P(S)OC}_6\text{H}_4\text{NO}_2\text{-p}$ и (А) эфира $\text{Me}_2\text{P(S)OPh}$ или (В) эфира $\text{MeC(O)OC}_6\text{H}_4\text{NO}_2\text{-p}$ с изменением содержания этанола в среде. Цифры на рисунке указывают содержание этанола в объем.%. Каждая прямая проходит через точку с координатами (0;0).

Благодаря хорошей применимости принципа ЛСЭ к эффектам строения и состава среды на гидролиз II, совместное влияние этих факторов на величину k должно адекватно описываться уравнением

$$\lg k^{PS} = a_0 + a_1 \bar{b}^0 + a_2 s^{PS} + a_3 \bar{b}^0 s^{PS} \quad (1)$$

если меру влияния эффекта среды определить, в согласии с ПИД⁹ и аналогично I, как

$$s^{PS} = \lg k(\text{Me}_2\text{P}(\text{S})\text{O} \text{ в } \text{H}_2\text{O}, j\text{-тая среда}) - \lg k(\text{Me}_2\text{P}(\text{S})\text{O} \text{ в } \text{H}_2\text{O}, \text{H}_2\text{O}) \quad (2)$$

Соответствующая уравнению (1) адекватная регрессия, описывающая все величины k , измеренные в воде, 50 и 90% спирте, приведены в табл. 3 (Рег. I). Исключение (Рег. Ia в табл. 3) перекрестного члена из этой регрессии приводит к ухудшению точности описания и незначимости вклада эффекта среды, что противоречит данным табл. I и рис. I. В рег. I оценки a_0 и a_1 хорошо совпадают с отрезком ординаты и величиной \bar{b}^0 уравнения Гаммета для гидролиза II в воде (см. рег. I в табл. 2), что подтверждает несмещенность оценок коэффициентов $a_0 + a_3$ этой регрессии. Изопараметрическое значение^{7,8} $\bar{b}^0 = -a_2/a_3$ равно 0.197 и хорошо объясняет наблюдаемые в эксперименте различия в характере влияния среды на эфиры с $\text{Y} = \text{Me}$ и H с одной стороны и $\text{Y} = \text{Br}$ и NO_2 с другой. Для сравнения в табл. 3 даны аналогичные регрессии¹ для гидролиза эфиров I в смесях воды с этанолом при 25° (рег. 2 и 2a). Они найдены с использованием шкалы¹ s^{CO} эффекта среды, построенной аналогично (2). Аддитивный вклад эффекта среды в случае этой серии незначим.

Между величинами $\lg k$ эфиров II и I с $\text{Y} = \text{NO}_2$ в различных средах существует превосходная линейная зависимость, охватывающая изменение содержания этанола в смеси от 0 до 90% и проходящая через точку с координатами (0;0) (рег. 9 и 9a и рис. 2, прямая B). Эта зависимость имеет принципиальное значение, т.к. свидетельствует об однотипном характере влияния рассмотренных сред на гидролиз I и II, т.е. о глубокой качественной аналогии механизмов действия среды на эти процессы (о формальной однородности таких механизмов, на языке ПИД⁹). Следовательно, влияние состава среды на щелочной гидролиз эфиров I и II может быть описано еди-

Таблица 3
Коэффициенты и статистики уравнений (I) и (5)

Пара- мет- ры	Регрессия					
	I	Ia	2	2a	3	4
	$\lg k^{PS}$	$\lg k^{PS}$	$\lg k^{CO^a}$	$\lg k^{CO^a, 0}$	$\lg k^{PS^0}$	$\lg k^{PS^I}$
a_0	-0.469 ⁺ 0.026	-0.564 ⁺ 0.070	0.151 ⁺ 0.019	0.168 ⁺ 0.012	-0.474 ⁺ 0.027	-0.679 ⁺ 0.034
a_1	1.289 ⁺ 0.055	1.660 ⁺ 0.100	0.952 ⁺ 0.039	0.933 ⁺ 0.036	1.308 ⁺ 0.057	1.357 ⁺ 0.058
a_2	-0.291 ⁺ 0.082	0.085 ⁺ 0.205	0.043 ⁺ 0.038		-0.182 ⁺ 0.055	-0.186 ⁺ 0.069
a_3	1.475 ⁺ 0.174		1.062 ⁺ 0.082	1.112 ⁺ 0.070	0.935 ⁺ 0.117	-0.291 ⁺ 0.100
n	I2	I2	I2	I2	I2	I2
R	0.998	0.984	0.998	0.998	0.998	0.998
S_0	0.046	0.138	0.034	0.034	0.049	0.052

^aЭти регрессии отличаются от приведенных в работе¹ из-за различий в использованных шкалах констант $\bar{\sigma}^0$. В качестве меры эффекта среды использована величина $S^{CO} = \lg k(\text{MeC}(0)O\bar{O}H_2 - p, j\text{-тая среда}) - \lg k(\text{MeC}(0)O\bar{O}H_2 - p, H_2O)$ из работы¹. Регрессия вида $\lg k^{PS} = a_0 + a_1 \lg k^{CO} + a_2 S^{CO} + a_3 \lg k^{CO} S^{CO}$. Численные значения $\lg k^{CO}$ и S^{CO} взяты из работы¹. Уточненное значение $\lg k$ для эфира I с Y = H в H₂O взято из работы⁶.

ной мерой, например, шкалой S^{CO} , аналогично тому, как эффект строения уходящей группы в этих сериях описывается константами $\bar{\sigma}^0$. Другими словами, величины $\lg k$ для серии II должны описываться уравнением

$$\lg k^{PS} = a_0 + a_1 \bar{\sigma}^0 + a_2 S^{CO} + a_3 \bar{\sigma}^0 S^{CO} \quad (3)$$

где S^{CO} — мера эффекта среды, вычисленная¹ по данным для эфиров I. Этому уравнению в табл.3 отвечает равнозначная с регрессией I регрессия 3. Оценки a_0 и a_1 в этих регресси-

их хорошо согласуются. Поскольку рег. 2а для серии I и рег. 3 для серии II основаны на одинаковых шкалах, их коэффициенты могут быть сопоставлены. Очевидно, при большей чувствительности серии II к эффекту строения уходящей группы, неаддитивность эффектов среды и строения в этой серии меньше, чем серии I, т.е. в серии I изменение в характере сольватации при изменении состава среды приводит к большим изменениям во влиянии строения уходящей группы на величину k , чем в серии II. Это видно уже из величины углового коэффициента корреляции ρ^{PS} от ρ^{CO} в разных средах (рег. 7, табл. 2). Его величина должна равняться отношению коэффициентов a_3 уравнений типа (I) для серий II и I. Из рег. 2а и 3 табл. 3 такое отношение равно 0.841, что хорошо согласуется со значением 0.884±0.083 в рег. 7 табл. 2.

Между величинами $\lg k$ эфиров II и I, измеренными в одной среде, естественно, существует линейная зависимость (рег. 10+12 в табл. 2). В свою очередь, свободный член и угловой коэффициент этой зависимости линейно связаны с мерой эффекта среды S^{CO} (рег. 13+14 в табл. 2). Из рег. 13 и 14 табл. 2 очевидно, что между величинами $\lg k$ эфиров II и I с одной уходящей группой, измеренными в одной среде, должна существовать зависимость вида

$$\lg k^{PS} = -0.697 + 1.354 \lg k^{CO} - 0.187 S^{CO} - 0.285 \lg k^{CO} S^{CO} \quad (4)$$

где k^{CO} — константы скорости гидролиза эфиров I. Прямая обработка величин $\lg k^{PS}$ для эфиров II по уравнению

$$\lg k^{PS} = a_0 + a_1 \lg k^{CO} + a_2 S^{CO} + a_3 \lg k^{CO} S^{CO} \quad (5)$$

приводит к такому уравнению регрессии (рег. 4 в табл. 3), коэффициенты которого хорошо сходятся с таковыми в уравнении (4). Вклады $a_2 S^{CO}$ и $a_3 \lg k^{CO} S^{CO}$ в этой регрессии описывают количественные различия в интенсивности однотипного влияния среды на две реакционные серии и различия в степени неаддитивности эффектов среды и строения в этих процессах.

Заключение

Результаты этой работы показывают, что процессы щелочного гидролиза фениловых эфиров диметаллтионфосфиновой и уксусной кислот удивительно похожи во многих отношениях:

I. Оба процесса являются бимолекулярными (первый порядок

по субстрату и первый - по аниону OH^-);

2. Величины констант скоростей для двух реакций близки при прочих равных условиях;

3. Влияние строения уходящей группы в двух сериях однотипно;

4. Влияние на величину k изменения состава реакционной среды от воды до 90% этанола также качественно однотипно;

5. Взаимное влияние эффектов строения уходящей группы и среды на оба процесса существенно неаддитивно и в каждом из них наблюдается явление изопараметричности;

6. Оба процесса являются изозентальпийными^{*}, и имеют близкие значения энергий активации и частотных факторов. Отражением этого подобия являются уравнение (4) и рег. 4 в табл. 3, выражающие величину $\lg k$ эфира II через величину $\lg k$ соответствующего эфира I в тех же условиях, и учитывающие количественные (но не качественные!) различия в интенсивности взаимного влияния среды и строения в двух процессах. Кроме того, согласно работе¹⁰, структурные эффекты кислотной части и уходящей группы на щелочной гидролиз эфиров $\text{R}_1\text{C}(\text{O})\text{OR}_2$ и $\text{R}_1\text{R}_2\text{P}(\text{S})\text{OR}_2$ в существенной степени аддитивны. Случайность столь глубокого сходства между двумя процессами представляется мало вероятной. Причина такого сходства скорее всего заключена в близости детальных механизмов определяющих скорость этих реакций стадий. Такими стадиями, по-видимому, является атака молекул эфиров I и II нуклеофилом OH^- , приводящая к образованию интермедиатов с более высоким координационным числом.

ЛИТЕРАТУРА

1. Истомин Б.И., Елисева Г.Д., Финкельштейн Б.Л., этот журнал, 15, 525 (1978)

^{*}Результаты исследования влияния температуры на щелочной гидролиз эфиров II будут опубликованы в части XII этой серии. Изозентальпийный характер щелочного гидролиза эфиров I впервые отмечен в работе¹¹ и подтвержден нами¹.

2. Елисеева Г.Д., Истомин Б.И., Калабина А.В., *ЖОХ*, 48, 1901 (1978)
8. Финкельштейн Б.Л., Сухоруков В.И., Истомин Б.И., *этот журнал*, 14, 187 (1977)
4. Маремьян В.М., Пальм В.А., *этот журнал*, 1, 82, 85 (1964)
5. Иданов Ю.А., Минкин В.И., *Корреляционный анализ в органической химии*, Изд-во Ростовского университета, Ростов на Дону, 1966
6. Истомин Б.И., Баженов Б.Н., Елисеева Г.Д., Финкельштейн Б.Л., *этот журнал*, 16, 197 (1979)
7. Пальм В.А., Истомин Б.И., *этот журнал*, 6, 427 (1967)
8. Истомин Б.И., Пивоваров С.А., Селиванов В.Ф., Гидаспов Б.В., Истомина С.Н., *этот журнал*, 12, 289 (1975)
9. Пальм В.А., *Основы количественной теории органических реакций*, "Химия", Л., 1977
10. Истомин Б.И., Елисеева Г.Д., *этот журнал*, 16, 460 (1979)
11. Bruice T.C., Benkovic S.J., *J. Am. Chem. Soc.*, 85, 1 (1963)

УДК 541.127+542.951.92

СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИЙ НУКЛЕОФИЛЬНОГО
ЗАМЕЩЕНИЯ ПРИ ФОСФОРИЛЬНОЙ И КАРБОНИЛЬНОЙ
ГРУППАХ. XII. ЩЕЛОЧНОЙ ГИДРОЛИЗ ФЕНИЛДИМЕТИЛ-
ТИОНФОСФИНАТОВ В СМЕСЯХ ВОДЫ С ЭТАНОЛОМ.
ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ И МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ

Б.И.Истомин, Г.Д.Елисеева

Институт нефте- и углехимического синтеза при
Иркутском университете, а/я 1665, Иркутск,
664033

Поступило 30 ноября 1979г.

Спектрофотометрически изучена кинетика
щелочного гидролиза ряда эфиров $\text{Me}_2\text{P}(\text{S})\text{OC}_6\text{H}_4\text{X}-\text{p}$
(I) в воде, 50 и 90% (объем.) водном этаноле
при 15, 35 (частично) и 55°C. С учетом данных
для 25°C показано соблюдение принципа ЛСЭ в
этой серии для влияния строения уходящей груп-
пы, среды и температуры и найдено многомерное
регрессионное уравнение, адекватно описывающее
влияние этих факторов на изученную реакцию, яв-
ляющуюся изохентальпийным процессом в отношении
вариации строения X. Для объяснения наблюдаемо-
го в эксперименте большого сходства во влиянии
перечисленных факторов на кинетические законо-
мерности щелочного гидролиза эфиров I и фенил-
ацетатов для гидролиза I предложен механизм (7),
предполагающий образование переходного состоя-
ния T_p со структурой прямоугольной пирамиды в
лимитирующей скорости реакции стадии присоеди-
нения аниона OH^- к молекуле эфира.

Щелочной гидролиз эфиров $\text{Me}_2\text{P}(\text{S})\text{OC}_6\text{H}_4\text{X}$ (I) - бимоле-
кулярный процесс¹ (первый порядок по субстрату и иону OH^-
соответственно), как и щелочной гидролиз различных эфиров
фосфиновых^{2,3} и карбоновых^{4,5} кислот. Исследование гидроли-
за I при 25°C в водно-этанольных смесях и воде показало⁶ соб-

Таблица I
Бимолекулярные константы k_2 скорости щелочного
гидролиза эфиров I

X	Темпе- ратура, °C	k_2 , л/моль сек		
		0 ^a	50 ^a	90 ^a
p-NO ₂	15	2.676±0.015	4.013±0.057	
	25	5.122±0.072 ^I	9.866±0.280 ^I	15.144±0.428 ⁶
	35			27.377±0.333
	55	35.364±1.033	69.152±2.359	131.609±3.471
p-Br	15	0.329±0.006	0.386±0.007	
	25	0.629±0.007 ^I	0.677±0.014 ^I	0.819±0.010 ⁶
	35			2.298±0.081
	55	6.134±0.092	6.272±0.274	8.234±0.127
H	15	0.192±0.002	0.102±0.002	
	25	0.369±0.006 ^I	0.267±0.006 ^I	0.223±0.006 ⁶
	35			0.712±0.045
	55	3.029±0.063	2.219±0.062	2.081±0.039
p-Me	15	0.140±0.001	0.061±0.001	
	25	0.238±0.004 ^I	0.172±0.006 ^I	0.151±0.007 ⁶
	35			0.309±0.006
	40			0.571±0.015
	55	2.135±0.033	1.542±0.038	1.465±0.022

^aСодержание этанола (объем. %).

людение ЛСЭ для влияния среды в этой серии и неаддитивность эффектов строения^{1,6} уходящей группы и среды на величину константы скорости. В продолжение этих исследований изучена кинетика щелочного гидролиза ряда p-замещенных эфиров I при 15, 35 (частично) и 55°C в воде, и смесях, содержащих 50 и 90% (объем.) этанола. Найденные значения бимолекулярных констант k_2 сведены в табл. I, где даны также ранее опубликованные данные для 25°C. Кинетика изучена спектрофотометрически в псевдомономолекулярных условиях (избыток NaOH). Синтез соединений, методики измерений и математической обработки, а также аппаратура описаны в^{1,3,6}.

Таблица 2
Параметры уравнения Гаммета- Тафта^а

Содер- жание этано- ла (объ- ем. %)	t°C	lg k ₀	ρ	n	r	s ₀
0	15	-0.706±0.017	I.253±0.036	4	0.999	0.028
	25 ^I	-0.464±0.035	I.285±0.075	4	0.997	0.059
	55	0.486±0.004	I.184±0.009	4	0.999	0.007
50	15	-0.953±0.039	I.767±0.083	4	0.998	0.066
	25 ^{I,6}	-0.565±0.028	I.719±0.060	4	0.998	0.048
	55	0.379±0.019	I.623±0.042	4	0.999	0.033
90	25 ⁶	-0.597±0.031	I.978±0.065	4	0.998	0.052
	35	-0.189±0.039	I.847±0.083	4	0.998	0.066
	55	0.385±0.035	I.939±0.074	4	0.998	0.059

^аКонстанты $\bar{\sigma}^0$ из работы⁷; для p-Br принято $\bar{\sigma}^0 = \bar{\sigma}^{09}$.

Таблица 3
Параметры уравнения (2)

p-X	t°C	lg k ₀	b	n	r	s ₀
NO ₂	25		I.000 ^а			
	55	I.534±0.042	I.196±0.132	3	0.993	0.044
Br	25	-0.212±0.031	0.245±0.097	3	0.929	0.033
	55	0.770±0.053	0.252±0.165	3	0.836	0.055
H	25	-0.435±0.006	-0.467±0.018	3	0.999	0.006
	55	0.472±0.028	-0.357±0.088	3	0.971	0.029
Me	25	-0.628±0.015	-0.462±0.049	3	0.993	0.016
	55	0.318±0.033	-0.358±0.102	3	0.961	0.034

^аПо определению s (см. текст)

Как и при 25°C^{1,6}, влияние X на гидролиз I во всех средах при 15 и 55° хорошо описывается уравнением (табл. 2)

$$\lg k = \lg k_0 + \rho \bar{\sigma}^0 \quad (1)$$

Величина ρ зависит от растворителя, но не зависит от температуры, аналогично гидролизу фенилацетатов (ФА) в воде и водно-этанольных смесях⁴. К влиянию состава среды на гидролиз I приложим⁶ принцип ЛСЭ. Поэтому зависимость k от среды при любой температуре удовлетворительно описывается уравнением (табл. 3)

$$\lg k_j = \lg k_0 + bS \quad (2)$$

где b - коэффициент чувствительности, k_j и k_0 - константы скорости в j -той среде и воде соответственно, если меру влияния среды определить операционно⁶

$$S_j = \lg k(25^\circ\text{C}, p\text{-NO}_2, j\text{-тая среда}) - \lg k(25^\circ\text{C}, p\text{-NO}_2, \text{H}_2\text{O})$$

Величина b в ур. (2) зависит от заместителя в уходящей группе эфира. Худшие статистики для X = p-Br связаны с близостью $\bar{\sigma}^0$ (p-Br) к величине $\bar{\sigma}^0$. Четкой зависимости b от температуры в табл. 3 не наблюдается. Совместное влияние строения уходящей группы и среды на k при 15, 25 (см.⁶) и 55°C хорошо описывается уравнением (табл. 4)

$$\lg k = a_0 + a_1 \bar{\sigma}^0 + a_2 S + a_3 \bar{\sigma}^0 S \quad (3)$$

Таблица 4

Коэффициенты и статистики уравнения (3)

Кoeff. и статистики	Температура, °C		
	15	25(см. ⁶)	55
a_0	-0.706±0.030	-0.469±0.026	0.473±0.026
a_1	1.253±0.064	1.289±0.055	1.180±0.054
a_2	-0.865±0.149	-0.291±0.082	-0.229±0.081
a_3	1.803±0.317	1.475±0.174	1.588±0.172
n	6 ^a	12	12
r	0.998	0.998	0.998
$S_{\bar{\sigma}^0}$	0.051	0.046	0.046
$\bar{\sigma}^0$	0.480±0.118 ^б	0.197±0.060 ^б	0.144±0.053 ^б

^a По данным только для воды и 50%-ного этанола. ^б Стандартные

отклонения для \bar{O}^0 вычислены по закону накопления ошибок^{II}.

Исключение перекрестного члена резко ухудшает качество описания⁶. Реальную значимость этого члена подтверждает также реализация ЯИП^{I,6,9} типа^{IO} строение-среда при всех температурах (табл. I), т.е. обращение зависимости k от состава среды при переходе от $X = p\text{-Me}$ и H к $p\text{-Br}$ и $p\text{-NO}_2$. Коэффициенты a_1 и a_3 ур. (3) не зависят от температуры, а величина a_2 растет с ростом температуры. Однако оценка a_2 при 15° недостоверна из-за отсутствия данных для 90%-ного спирта^ж. Как и в случае ФА⁴, величина изопараметрического значения \bar{O}^0 , вычисленная из корреляции (3) для разных температур, не зависит от температуры.

Таблица 5

Параметры уравнения (4) и величина E_a (ккал/моль)
для щелочного гидролиза эфиров I

$p\text{-}X$	$\%^a$	$\lg A$	a	M_a	n	r	s_0
NO_2	0	9.68 ± 0.21	-2.67 ± 0.06	12.20 ± 0.30	3	0.999	0.020
	50	10.65 ± 0.44	-2.89 ± 0.13	13.21 ± 0.61	3	0.998	0.041
	90	11.56 ± 0.86	-3.10 ± 0.27	14.20 ± 1.23	3	0.996	0.059
Br	0	9.63 ± 1.03	-2.91 ± 0.31	13.30 ± 1.44	3	0.994	0.097
	50	9.69 ± 0.73	-2.92 ± 0.22	13.37 ± 1.02	3	0.997	0.069
	90	11.38 ± 0.60	-3.42 ± 0.18	15.65 ± 0.84	3	0.997	0.057
H	0	9.20 ± 0.38	-2.86 ± 0.11	13.10 ± 0.52	3	0.999	0.035
	50	9.88 ± 0.43	-3.12 ± 0.13	14.31 ± 0.59	3	0.999	0.040
	90	9.69 ± 1.89	-3.06 ± 0.59	14.01 ± 2.69	3	0.982	0.129
Me	0	9.03 ± 0.79	-2.86 ± 0.24	13.08 ± 1.09	3	0.996	0.074
	50	10.16 ± 0.55	-3.27 ± 0.17	14.95 ± 0.77	3	0.998	0.052
	90	10.13 ± 0.72	-3.26 ± 0.23	14.94 ± 1.03	3	0.995	0.049

^aСодержание этанола в смеси; в объем. $\%.$ $E_a = -4.576a$. Сог-

^жВ этих условиях бимолекулярные константы не вычислялись по причине значительного разброса в псевдомономолекулярных константах.

ласно закону накопления ошибок^{II}, $S(E_a) = 4.576 S(a)$.

Влияние температуры на величину k во всех средах удовлетворительно описывается уравнением Аррениуса (табл.5)

$$\lg k = \lg A + a(10^3/T) \quad (4)$$

В одной среде величины коэффициента a и энергии активации $E_a = -4.576a$ в пределах их неопределенностей не зависят от заместителя X . Их четкая зависимость от состава среды при одном X также практически отсутствует. Соблюдение уравнения Аррениуса для любой реакционной серии равносильно¹⁰ применимости принципа ЛСЭ к влиянию температуры в этой серии. Таким образом, соблюдение принципа ЛСЭ для влияния строения уходящей группы, состава среды и температуры в щелочном гидролизе эфиров I является необходимым и достаточным условием того, что совместное влияние этих факторов на величину k этой реакции должно описываться уравнением

$$\lg k = a_0 + a_1 \bar{\sigma}^0 + a_2 s + a_3 \tau + a_4 \bar{\sigma}^0 s + a_5 \bar{\sigma}^0 \tau + a_6 s \tau + a_7 \bar{\sigma}^0 s \tau \quad (5)$$

где $\tau = (10^3/298 - 10^3/T)$ - центрированная шкала температуры^{12,13*}. Это уравнение при постоянстве двух из трех переменных $\bar{\sigma}^0$, s и τ сводится к уравнению Гаммета-Тафта (I), уравнению для эффекта среды (2) и видоизмененному уравнению Аррениуса.

Анализ табл. 2 ÷ 5 показывает, что в ур.(5) должен быть значим вклад $a_4 \bar{\sigma}^0 s$ (величина ρ в ур.(I) зависит от s), незначимы вклады $a_5 \bar{\sigma}^0 \tau$ и $a_7 \bar{\sigma}^0 s \tau$ (величины ρ в ур.(I) и a в ур.(3) не зависят от температуры). О значимости a_6 из этих данных невозможно сделать определенного вывода. Из условий параметризации следует, что коэффициенты a_0 и a_1 ур. (5) дол-

* Опыт показал¹³, что использование такой температурной шкалы снимает сильную закоррелированность между столбцами $\bar{\sigma}^0$ и s и их произведениями с $1/T$ в многомерной регрессионной матрице, не позволяющую⁴ в рамках многомерных корреляций различить изоэнтальпийные, изоэнтروпийные и компенсационные реакционные серии.

жны равняться значениям $\lg k$ и ρ уравнения Гаммета-Тафта для гидролиза I в воде при 25°C (-0.464 ± 0.035 и 1.285 ± 0.075 соответственно; табл.2), a_2 должно равняться b в ур. (2) для $X = H$ при 25°C (-0.467 ± 0.018 ; табл. 3), a_3 - значению a с обратным знаком в ур. (4) для эфира с $X = H$ в воде (2.86 ± 0.11 ; табл. 5) и a_4 должно совпадать со значением a_3 в ур. (3) для 25°C (1.475 ± 0.174 ; табл.4). Результаты обработки значений k по ур. (5) и его частным формам сведены в табл. 6.

Таблица 6
Коэффициенты и статистики уравнения (5)

Коеф. и статистики	Априорные значения	Рег. I	Рег. 2	Рег. 3	Рег. 4
a_0	-0.464 ± 0.035	-0.426 ± 0.019	-0.425 ± 0.018	-0.441 ± 0.033	-0.531 ± 0.033
a_1	1.285 ± 0.075	1.265 ± 0.045	1.256 ± 0.043	1.257 ± 0.047	1.614 ± 0.056
a_2	-0.467 ± 0.018	-0.402 ± 0.079	-0.377 ± 0.075	-0.269 ± 0.071	0.094 ± 0.117
a_3	2.86 ± 0.11	2.864 ± 0.112	2.812 ± 0.096	3.009 ± 0.069	2.989 ± 0.136
a_4	1.475 ± 0.174	1.509 ± 0.164	1.433 ± 0.134	1.417 ± 0.148	
a_5		-0.214 ± 0.237			
a_6		1.034 ± 0.408	0.948 ± 0.344		
a_7		-0.268 ± 0.835			
n		36	36	36	36
R		0.997	0.997	0.996	0.987
S_0		0.061	0.062	0.068	0.133

^aСм. текст.

Рег. I, отличается хорошими статистиками S_0 , R и ее коэффициенты a_5 и a_7 действительно незначимы, в то время как a_6 значим, а оценки $a_1 \div a_4$ хорошо сходятся с их ожиданиями.

Исключение незначимых вкладов (Рег.2) не изменяет качества описания и не приводит к смещению оценок остальных коэффициентов. Исключение вклада $a_6 ST$ приводит к некоторому смещению оценок a_2 и a_3 , причем a_2 становится значимо отличающейся от своего ожидания. Последний факт, в принципе, может быть доводом в пользу реальной значимости вклада $a_6 ST$ в ур. (5) и, как следствие, наличия некоторой зависимости коэффициента a в ур. (4) и величины E_a в табл. 5 от состава среды. С другой стороны, использование "внутренних" шкал и принципа IIII, не дает, аналогично⁴, оснований считать этот вклад статистически значимым, свидетельствуя в пользу Рег. 3 как отражения истинного характера совместного влияния рассматриваемых факторов в гидролизе I. Таким образом, реальная значимость вклада $a_6 ST$ в ур. (5) остается проблематичной как и значимость такого члена в аналогичном уравнении для щелочного гидролиза ФА⁴. Использование аддитивной модели (Рег.4) значительно ухудшает точность описания при сильной смещенности оценок a_1 и a_2 и кажущейся независимости величины k от состава среды (a_2 незначимо; табл.6), что противоречит эксперименту (табл.1).

Обсуждение результатов и некоторые выводы

В части XI этой серии отмечено большое сходство в кинетических закономерностях щелочного гидролиза ФА и эфиров I в водно-этанольных смесях:

1. Оба процесса бимолекулярны (первые порядки по OH^- и субстрату соответственно);
2. Их константы скорости близки при прочих равных условиях (среда, строение уходящей группы, температура);
3. Влияние строения уходящей группы на k в двух сериях однотипно;
4. Влияние изменения состава среды от воды до 90%-ного этанола на величину k также однотипно;
5. Совместное влияние эффектов строения уходящей группы и среды на оба процесса существенно неаддитивно. Кроме того, совместное влияние строения кислотной и спиртовой частей на гидролиз тионфосфинатов и эфиров карбоновых кислот аддитивно^{14,15}. Исследование влияния температуры на

гидролиз I в смесях воды с этанолом показало, что сходство двух реакций идет еще дальше:

1. В каждой серии энергия активации, а следовательно, и величина Δ не зависят от строения эфира, т.е. оба процесса изоэнтальпийны в отношении вариации заместителя;

2. Величина E_a и угловой коэффициент α в уравнении Аррениуса в каждой серии практически не зависят от состава среды;

3. Средние значения энергий активации (допуская их независимость от среды) для эфиров I и ФА близки по величине: $13.94 \pm 0.28^{\pm}$ и $10.51 \pm 0.22^{\pm}$ ккал/моль соответственно;

4. Величины частотного фактора в двух сериях также близки: $1g A$ изменяется от 9.0 до 11.4 в серии I и от 7.5 до 9.1 в серии ФА;

5. Совместное влияние среды, строения и температуры на величину k гидролиза I и ФА⁴ описывается аналогичными многомерными регрессиями.

Перечисленные факты можно объяснить, допустив подобие механизмов лимитирующих стадий в двух процессах. Лимитирующей в щелочном гидролизе ФА и других эфиров карбоновых кислот является атака анионом OH^- на карбонильный атом C, приводящая к образованию тетраэдрического интермедиата¹⁵⁻²⁰

III (схема (6) , рис. I-A, $k_{obsd} = k_1$ т.к. $k_2 \ll k_3$)

Эта схема хорошо объясняет аддитивность электронных эффектов ацильной и спиртовой групп в гидролизе эфиров карбоновых кислот¹⁵, неаддитивность¹⁸ стерических эффектов объемных алкильных групп в кислотной и спиртовой частях и существование единой корреляции влияния среды, строения и температуры для гидролиза этилбензоатов в большом наборе сред¹⁷. Схема предполагает, что сольватированный анион OH^- атакует электрофильный центр под углом к образуемой σ -связи плоскости со стороны заместителей (Me и OC_2H_5), вызывая компрессию угла \angle , что приводит к усилению стерических взаимодействий между этими группами. Переходное сос-

*Усреднено по всем заместителям и составам среды; дано с квадратическим отклонением среднего арифметического¹¹.

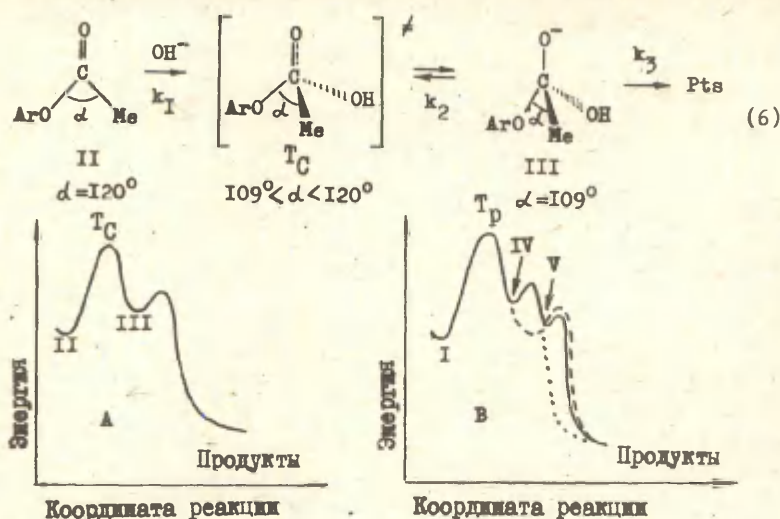


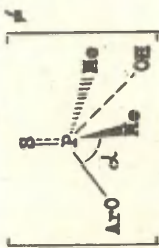
Рис. I. Схематическое изображение пути реакции щелочного гидролиза ФА (А) и фенилдиметилтионфосфинатов I (В). В последнем случае показаны три возможных маршрута реакции: а) $\text{I} \rightarrow \text{T}_P \rightleftharpoons \text{IV} \rightleftharpoons \text{V} \rightarrow \text{Pts}$; б) $\text{I} \rightarrow \text{T}_P \rightleftharpoons \text{IV} \rightarrow \text{Pts}$; в) $\text{I} \rightarrow \text{T}_P \rightleftharpoons \text{V} \rightarrow \text{Pts}$. Соотношение высот барьеров соответствует условию $k_{\text{obsd}} = k_I$, где k_I — константа скорости атаки эфира анионом OH^- .

тояние T_C имеет промежуточную структуру между исходным эфиром II и тетраэдрическим интермедиатом III. Аддитивность электронных эффектов кислотной и спиртовой частей на величину k свидетельствует о том, что характер таких взаимодействий между этими группами практически не изменяется в процессе образования новой связи и электронный эффект групп сводится к изменению эффективной электрофильности реакционного центра. Для нуклеофильного замещения при тетраэдрическом фосфоре предлагается два механизма²¹: одностадийный механизм^{22,23} $\text{S}_{\text{N}}2(\text{P})$ типа бимолекулярного замещения при C_{sp}^3 и двухстадийный механизм^{2,24} присоединения-отщепления с образова-

ем пентаковалентного бипирамидального интермедиата (атакующая и уходящая группы в апикальных положениях). Последний механизм, согласно², наиболее вероятен для щелочного гидролиза фосфинатов и, следовательно, тионфосфинатов, т.к. между величинами $\lg k$ гидролиза двух рядов соединений существует превосходная линейная взаимосвязь⁶. Однако в рамках такой модели трудно объяснить сходство в характере влияния различных факторов на кинетические закономерности гидролиза эфиров I и ФА. Его можно было бы объяснить, допустив, что ФА и другие эфиры карбоновых кислот гидролизуются по одностадийному механизму³² замещения типа S_N2 . Этому противоречат низкие энергии активации и результаты многочисленных исследований (например, см.^{19,20}). Поэтому мы предполагаем, что гидролиз тионфосфинатов протекает по механизму присоединения-отщепления и лимитирующей стадией является атака OH^- на реакционный центр. Причем анион, как и при гидролизе ФА (схема (6)), подходит к реакционному центру не со стороны, противоположной* связи $P=S$, а сбоку, (см. схему (7)), например, в плоскости связей $Me-P$, между двумя из трех заместителей, связанных с P-атомом ординарными связями (Me, Me и OAr на схеме (7)). Такая атака, как и в случае ФА, вызывает компрессию тетраэдрических углов \angle и приводит к образованию переходного состояния T_p со структурой искаженной прямоугольной пирамиды**.

*Такой тип атаки сопряжен с большими стерическими взаимодействиями между тремя экранирующими электрофильный центр группами и сольватированным нуклеофилом и не объясняет сходства в эффектах среды в двух процессах и увеличения стерических взаимодействий между заместителями при фосфоре (см. ниже), т.е. противоречит экспериментальным фактам (например, результатам работы¹⁴).

**Стабильные производные пентаковалентного фосфора в основном состоянии имеют²⁵, как правило, структуру тригональной бипирамиды типа T . Однако форма прямоугольной пирамиды с экваториально-аксиальным углом 104° лишь немногим более энергетична³¹. Здесь же речь идет о высоко реакционноспособных, а следовательно, и высоко энергетичных интермедиатах.



Далее возможны, в принципе, три маршрута* реакции (см. рис. I-B):

а) Т_р превращается в интермедиат IV со структурой квадратной пирамиды, который за счет выхода вниз из плоскости основания двух групп Me и выхода вверх групп AgO и OH переходит в энергетически более выгодную форму У тригонально-бипирамидальной структуры с апикальными группами NO и AgO ; форма У превращается далее в продукты реакции.

б) Т_р переходит в плоско-пирамидальный интермедиат IV и далее превращается в продукты реакции, минуя тригонально-бипирамидальную структуру У;

с) Т_р, минуя форму IV, прямо переходит в тригонально-бипирамидальный интермедиат У, распадающийся с образованием продуктов реакции.

Образование переходного состояния Т_р при щелочном гидролизе тионфосфинатов объясняет аддитивность электронных эффектов кислотной и уходящей частей молекулы эфира, если образование новой связи с атакующим анионом не изменяет характера электронного взаимодействия между этими группами, и объясняет однотипность эффекта состава среды на гидролиз эфиров I и ФА. Большая энергия активации для эфиров I по сравнению с ФА в рамках схемы (7) объясняется более затрудненными условиями атаки нуклеофилом (ср. схемы (6) и (7)) электрофильного центра на атоме Р. В рамках этой схемы находит также объяснение значительная неаддитивность^{I4} эффектов двух групп Ph на щелочной гидролиз эфиров Ph₂P(S)OAg и аналогичный эффект в эфирах Ph₂P(O)OMe ^{ЖЖ}. Сжатие угла α при образовании Т_р ведет

*Формально-кинетический анализ для маршрута а) приводит к $k_{\text{obsd}} = k_1 k_3 k_5 / (k_2 k_4 + k_2 k_5 + k_3 k_5)$ и в соответствии со схемой на рис. I-B $k_{\text{obsd}} = k_1$ при $k_5 \gg k_4$ и $k_3 \gg k_2$, что согласуется с большей стабильностью структуры У по сравнению с IV. Для маршрутов б) и с) $k_{\text{obsd}} = k_1 k_5^2 / (k_2 + k_5^2)$ и $k_{\text{obsd}} = k_1 k_5 / (k_2^2 + k_5)$ соответственно приводит к $k_{\text{obsd}} = k_1$ при $k_5^2 \gg k_2$ или $k_5 \gg k_2^2$ в соответствии со схемой на рис. I-B.

^{ЖЖ} Величины lg k эфиров R₁R₂P(O)OMe из работы² и R₁R₂P(S)OPh (наши данные^{I4}) линейны⁶.

к усилению стерических взаимодействий между этими группами и, как следствие, к резкому замедлению реакции. В работе² найдено также, что коэффициент ρ^* для эффекта алкильных групп на щелочной гидролиз эфиров $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{OR}$ необъяснимо велик ($\sim \text{II}$). В настоящее время принято, однако, считать, что алкильные группы не способны к индукционному взаимодействию^{18,26-29}. Известно также, что между константами σ^* и E_s алкилов существует значительная закоррелированность³⁰. Поэтому найденный в работе² эффект имеет скорее всего стерическую природу и в рамках схемы (7) объясняется резким увеличением стерических взаимодействий между заместителями при атоме Р в процессе образования Tr . Таким образом, схема (7), предложенная для механизма щелочного гидролиза тионфосфинатов, не противоречит экспериментальным фактам и хорошо объясняет большое сходство во влиянии различных факторов на кинетические закономерности гидролиза тионфосфинатов и эфиров карбоновых кислот. Эта схема, по-видимому, является вполне приемлемой также для щелочного гидролиза фосфинатов. Математическая обработка кинетических данных выполнена на ЭВМ "Напри-С", все регрессионные уравнения получены по программе многомерного регрессионного анализа на ЭВМ "Одра-1304". Программа основана на алгоритмах³³ с некоторыми модификациями и хорошо воспроизводит все тестовые задачи из руководства³³.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Елисеева Г.Д., Истомин Б.И., Калабина А.В., ЖОХ, 49, 1906 (1979)
2. Cook R.D., Diebert C.E., Schwarz P.C., Turley P., Naake P., J. Am. Chem. Soc., 95, 8088 (1973)
3. Финкельштейн Б.Л., Сухоруков Ю.И., Истомин Б.И., этот журнал, 14, 187 (1977)
4. Истомин Б.И., Елисеева Г.Д., Финкельштейн Б.Л., этот журнал, 15, 525 (1978)
5. Пюсса Т.О., Нуммерт (Маремяэ) В.М., Пальм В.А., этот журнал, 9, 697 (1972)
6. Истомин Б.И., Елисеева Г.Д., Калабина А.В., этот жур-

- нал, 16, 471 (1979)
7. Маремяз В.М., Пальм В.А., этот журнал, I, №2, 85 (1964)
 8. Хданов Д.А., Минкин В.И., Корреляционный анализ в органической химии, из-во Ростовского ун-та, Ростов-на-Дону, 1966
 9. Пальм В.А., Истомин Б.И., этот журнал, 6, 472 (1966); Истомин Б.И., Пивоваров С.А., Селиванов В.Ф.; Гидаспов Б.В., Истомин С.Н., этот журнал, 12, 289 (1975)
 10. Пальм В.А., Основы количественной теории органической химии, "Химия", Л., 1977
 11. Спиридонов В.П., Лопаткин А.А., Математическая обработка физико-химических данных, МГУ, М., 1970
 12. Курицын Л.В., Автореферат докт. диссертации, Иваново, 1975
 13. Иванов А.Н., Козлов В.А., Каныев Н.П., Липатова Т.А., Изв. ВУЗов, химия и хим. технология, 21, 1594 (1978)
 14. Истомин Б.И., Елисеева Г.Д., этот журнал, 16, 460 (1979)
 15. Истомин Б.И., Финкельштейн Б.Л., Елисеева Г.Д., этот журнал, 16, 212 (1979)
 16. Ritchie C.D., J. Am. Chem. Soc., 97, 1170 (1975)
 17. Истомин Б.И., Финкельштейн Б.Л., Сухоруков Д.И., Донских В.И., этот журнал, 14, 492 (1977)
 18. Истомин Б.И., Финкельштейн Б.Л., Елисеева Г.Д., этот журнал, 16, 450 (1979)
 19. Бендер М., Механизмы катализа нуклеофильных реакций производных карбоновых кислот, "Мир", М., 1964
 20. Johnson S.L., Prog. Phys. Org. Chem., 5, 237 (1967)
 21. Лошадикин Н.А., Механизм нуклеофильного замещения у тетраэдрического атома фосфора. В кн. Р. О'Брайн, Токсические эфиры кислот фосфора. "Мир", М., 1964, сс.459-609
 22. Хадсон Р., Структура и механизм реакций фосфорорганических соединений, "Мир" М., 1967
 23. Kirby A.J., Younas M., J. Chem.Soc.B, 1165, 1187 (1970); Kirby A.J., ibid., 1172 (1970); Kirby A., Уоррен С., Органическая химия фосфора, "Мир", М., 1971
 24. Westheimer F.H., Pure and Appl. Chem., 49, 1059 (1977); Williams A., Naylor R.A., J. Chem.Soc.B, 1967 (1971)

25. Hellwinkel D., Chap. 5B In Organic Phosphorus Compounds, Ed. by Kosolapoff G.M. and Maier L., Vol.3, Wiley- Interscience, New York, 1972, pp. 232-234
26. Hine J., Equilibria in Organic Chemistry, J. Wiley, 1974
27. Ржче К.Д., Седжер У.Ф., Исследование уравнений, связывающих строение и реакционную способность органических соединений. В кн. Современные проблемы физической органической химии, "Мир", М., 1967, сс. 498-555;
Ritchie C.D., J. Phys. Chem., 65, 2091 (1961)
28. Bordwell P.G., Fried H.B., Tetrahedron Letts., 1121(1977)
29. Charton M., J. Am. Chem. Soc., 97, 1552, 3691 (1975)
30. Коппель И.А., этот журнал, 2, №4, 26 (1965); Истомин Б.И., Пальм В.А., этот журнал, 9, 433 (1972); Истомин Б.И., Баранский В.А., этот журнал, 11, 963 (1975)
31. Zemann J., Z. Anorg. Allgem. Chem., 324. 241 (1963)
32. Дженкс В., Катализ в химии и энзимологии, "Мир", М., 1972
33. Дрейпер Н., Смит Г., Прикладной регрессионный анализ, "Статистика", М., 1973

**ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЕЙ
НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ОРГАНИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ
I. ЭНТАЛЬПИИ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ИОДА С ОРГАНИЧЕСКИМИ
РАСТВОРИТЕЛЯМИ**

Р.Г.Макитра, Я.Н.Пирог.

Институт геологии и геохимии горючих ископаемых АН УССР,

Львов

Поступило 1 декабря 1979г.

Спектрофотометрически найденные энтальпии комплексообразования иода с органическими донорами коррелируются со свойствами доноров посредством линейного пятипараметрового уравнения свободных энергий. С достаточной точностью зависимость энтальпии образования комплекса иода от свойств донора описывается трехпараметровым уравнением, учитывающим поляризуемость, плотность энергии когезии и основность растворителя: $-\Delta H = 1,037 + 4,782(n^2 - 1)/(n^2 + 2) - 15,975 \delta^2 + 0,0140 B$; $R = 0,965$. Также и величины $\Delta \epsilon$ коррелируются уравнением такого же типа. В обоих случаях основным определяющим параметром является основность растворителей.

При определении характеристик органических комплексов, в первую очередь констант равновесия и их энтальпий образования, важнейшую роль играет влияние растворителей. В более старых работах часто встречаются данные по константам равновесия комплексообразования, определенных в таких "инертных" растворителях, как CCl_4 , бензол и даже спирты. Понятно, что эти результаты имеют лишь ограниченную ценность. Сейчас известно, что CCl_4 образует соединения с большинством органических доноров¹, ароматические углеводороды взаимодействуют как с акцепторными, так и с донорными селективными растворителями², и даже циклогексан и n-алканы не инертны по отноше-

нию к таким сильным акцепторам электронов, как напр. WF_6 ³. Поэтому при изучении реакций комплексообразования все большее внимание обращают на влияние растворителя, проявляющееся как в сольватации всех компонентов системы, так и в конкурентном его взаимодействии с одним из реагентов, чаще всего с акцептором электронов, что приводит к снижению эффективной концентрации последнего. В настоящее время нет удовлетворительных методов однозначного решения этой проблемы. В работах Д.Я.Финалкова и А.Я.Боровикова ⁴⁻⁷ показано на примере комплекса диметилацетамид-иод что экспериментально определяемая величина константы равновесия "K" сильно зависит от природы растворителя и что даже такие малоактивные растворители, как гептан и циклогексан способны сольватировать компоненты системы, причем играет роль как специфическое, так и электростатическое взаимодействие.

В настоящей работе сделана попытка учета влияния свойств органических веществ на параметры их комплексообразования с иодом. Начиная с работ Бенени и Гильдебранда ⁸ и Малликена ⁹, иод в качестве акцептора является классическим объектом исследований в области органических комплексов. Результаты более ранних исследований рассмотрены в обзоре А.Н.Теренина ¹⁰. Энтальпии образования комплексов с иодом ΔH_{J_2} лежат в основе предложенной Драго ¹¹ шкалы кислотно-основных параметров C_A и E_A . Попытки связать величину ΔH_{J_2} однопараметровой зависимостью со свойствами доноров не привели к успеху. Хотя в работе Гутмана ¹² сообщается об наличии линейной зависимости между ΔH_{J_2} и энтальпией комплексообразования с фенолом ΔH_{PhOH} , а также с донорным числом DN , однако на прямую линию укладываются данные только для шести растворителей, а для пиридина и диэтилового эфира они заметно отклоняются. Драго (стр. 105) на большем числе данных показал, что между ΔH_{J_2} и ΔH_{PhOH} удовлетворительная линейная зависимость не соблюдается, хотя существует общая тенденция к пропорциональности. Но в то же время и формула Драго

$$\Delta H = C_A E_A + C_D E_D$$

где C и E ковалентная и электрофильная характеристики донора D и акцептора A , не дает вполне надежных результатов -

так для комплекса диметилацетамид-иод экспериментальное значение $\Delta H = 4,0 \text{ ккал/моль}$ в CCl_4 и $3,3 \text{ ккал/моль}$ в бензоле (по II) или $\Delta H = 13,6 \text{ ккал/моль} = 3,25 \text{ ккал/моль}$ в бензоле и $19,8 \text{ ккал/моль} = 4,72 \text{ ккал/моль}$ в циклогексане (по IV), а энтальпия комплексообразования, рассчитанная по формуле Драго равна только $2,9 \text{ ккал/моль}$. Эти расхождения могут частично объясняться неточностями эксперимента или методическими трудностями обработки результатов, что подробно разобрано в работах Э.Г.Полле¹³. Некоторые затруднения, возникающие при исследовании системы диметилформамид-иод, будут описаны в следующем сообщении этой серии. Однако наиболее вероятной причиной упомянутых расхождений следует считать то, что однопараметровые зависимости не учитывают неспецифических взаимодействий в системе.

Такой учет возможен при помощи линейного полипараметрового уравнения свободных энергий предложенного В.А.Пальмом и И.А.Коппелем для описания влияния растворителей на кинетические, спектральные и некоторые другие зависимости¹⁴. Нами в последнее время была доказана его применимость для характеристики энтальпий смещения¹⁵, процессов экстракции¹⁶ и абсорбции газов¹⁷. Так как при спектрофотометрическом определении величин K и ΔH по методике Бенеша-Гильдебранда и другим подобным донор всегда присутствует в большом избытке, его можно рассматривать как соразтворитель.

Для обработки были взяты данные по энтальпиям комплексообразования с иодом ΔH_{J_2} из монографии Е.Н.Гурьяновой и соавт.¹ (стр.190,315). Однако из приведенных там примерно 150 величин для обработки можно было использовать только данные для 27 веществ, для которых в литературе имеются все необходимые параметры. В случае наличия нескольких различающихся значений ΔH предпочтение отдавалось более новым данным УФ-спектроскопии. Так как в I приведены результаты различных авторов, это, с одной стороны, создает опасность внесения определенных ошибок, но с другой обеспечивает большую представительность данных.

Величины ΔH_{J_2} , Δf_{J_2} и параметры соответствующих растворителей^{14,18} приведены в табл. I. Данные для раствори-

телей ММ28-36 в расчетах не использовались. В результате расчета получено линейное пятипараметровое уравнение, связывающее энтальпию комплексообразования с свойствами растворителей с общим коэффициентом корреляции $R = 0,953$. После исключения из рассмотрения наиболее отклоняющейся точки М27 (этиламин) коэффициент корреляции повышается до $R = 0,968$

$$-\Delta H = -0,608 + 7,816 \frac{n^2-1}{n^2+2} - 1,006 \frac{\varepsilon-1}{2\varepsilon+1} - 18,511 \delta^2 + 0,0143 B - 0,076 E$$

с $R = 0,968$ и $S = 0,717$. Парные коэффициенты корреляции равны $\rho_{01} 0,123$; $\rho_{02} 0,048$; $\rho_{03} 0,142$; $\rho_{04} 0,907$ и $\rho_{05} 0,138$.

Низкие значения ρ_{0i} и соответствующих коэффициентов регрессии указывают на малую значимость параметров полярности и электрофильности, что подтверждается исключением их по ρ_{05} , почти не понижающем величины R . Окончательно, влияние природы растворителей на величину ΔH удовлетворительно описывается линейным трехпараметровым уравнением

$$-\Delta H = -1,037 + 4,782 \frac{n^2-1}{n^2+2} - 15,975 \delta^2 + 0,0140B; R = 0,965;$$

$S = 0,731$. Дальнейшее исключение параметров приводит к уже более заметному снижению величин общего коэффициента корреляции — так для $f(\delta^2, B)$ $R = 0,962$; $f(n, B)$ $R = 0,912$; $f(n, \delta^2)$ $R = 0,197$ (!). Таким образом, определяющее влияние на величину ΔH_{j_2} оказывает кислотно-основное взаимодействие иода с донорным растворителем. Однако на величину корреляции оказывает значительное влияние плотность энергии когезии δ^2 и в меньшей мере поляризуемость растворителя. Отрицательный знак коэффициента регрессии при параметре δ^2 указывает, что чем больше плотность энергии когезии донора, тем меньше (при прочих равных факторах) будет ΔH_{j_2} . Очевидно, для образования комплекса необходимо внедрение молекулы иода внутрь связанной межмолекулярными силами структуры микроагрегата донора в среде растворителя. и преодоление сил ассоциации молекул донора (при спектрофотометрических определениях констант равновесия концентрация донора в десятки и сотни раз превышает концентрацию акцептора). Такое толкование находится в согласии с решеточной моделью структуры жидкости Я.И.Френкеля²⁰ и допущением возможности микронеедно-

Таблица I

Величины ΔH_{32} и ΔS_{32} комплексообразования
иода с растворителями и параметры растворителей

№	Растворитель	$-\Delta H$	$-\Delta S$	$\frac{n^2-1}{n^2+2}$	$\frac{\epsilon-1}{2\epsilon+1}$	δ^2	B	E
I	Диэтиловый эфир	4,3	1,31	0,2167	0,345	0,057	280	0
2	Тетрагидрофуран	5,3	1,70	0,2451	0,404	0,076	287	0
3	MeOCH ₂ CH ₂ OMe	3,7	0,10	0,2315	0,400	0,091	238	1,0
4	Диоксан	3,8	-0,05	0,2543	0,223	0,110	237	4,2
5	Метанол	1,90	0,91	0,2034	0,478	0,201	218	14,9
6	Этанол	4,6	-0,09	0,2214	0,461	0,167	235	11,6
7	трет-Бутанол	3,4	1,43	0,2341	0,434	0,100	247	5,2
8	Этилацетат	2,5		0,2275	0,374	0,082	181	1,6
9	Аммиак	4,8	2,4	0,2012	0,457	0,212	473	10,6
10	Триэтиламин	12,0	5,0	0,2430	0,243	0,051	650	0
11	Диэтиламин	9,7	4,2	0,2351	0,316	0,061	637	1,2
12	Пиридин	7,5	3,03	0,2989	0,441	0,104	472	0
13	Хинолин	7,2	2,82	0,3525	0,423	0,113	494	0
14	Ацетонитрил	1,9	-0,57	0,2106	0,480	0,140	160	5,2
15	Диметилсульфоксид	3,6	1,43	0,3721	0,485	0,225	362	3,2
16	Диметилформамид	3,7	0,63	0,2584	0,488	0,198	291	2,6
17	Диметилацетамид	3,9	1,14	0,2627	0,481	0,199	343	2,4
18	Бензол	1,45	0,3*	0,2947	0,231	0,085	48	2,1
19	Толуол	1,8	0,48*	0,2926	0,238	0,080	58	1,3
20	о-Ксилол	2,0	0,61*	0,2968	0,380	0,081	68	1,0
21	п-Ксилол	2,18	0,69*	0,2920	0,229	0,077	68	1,0
22	Мезитилен	2,86		0,2938	0,231	0,077	77	0,8
23	Фторбензол	1,4		0,2768	0,373	0,076	38	0
24	Хлорбензол	1,19	-0,24*	0,3064	0,377	0,087	38	0
25	Бромбензол	1,88		0,3232	0,373	0,096	40	0
26	Иодбензол	3,2		0,3518	0,354	0,084	38	0
27	Этиламин	7,4	3,7	0,2265	0,388	0,086	667	6,0
28	Окись триметилена	6,4	1,93	0,2369	-	0,099	282	-
29	Тетрагидропиран	4,9	1,66	0,2531	-	0,081	290	-
30	Фенетол	0,5	-	0,2979	-	0,100	158	-
31	Метилацетат	2,5	-	0,2218	-	0,091	170	-
32	Диметиланилин	1,83	1,8	0,3225	-	0,095	422	-
33	Сульфолан	2,2	-	0,2849	-	0,133	157	-

501

Таблица I (продолжение)

№	Растворитель	$-\Delta H$	$-\Delta \mathcal{F}$	$\frac{n^2-1}{n^2+2}$	$\frac{\epsilon-1}{2\epsilon+1}$	δ^2	B	E
34	Тетраметилмочевина	4,4	-	0,2680	-	0,119	336	-
35	Триэтилфосфат	3,2	1,1	0,2455	-	0,068	?	-
36	Трибутилфосфат	2,9	1,8	0,2555	-	0,040	283	-

Примечание: *Данные взяты из работы²²
родной структуры раствора²¹.

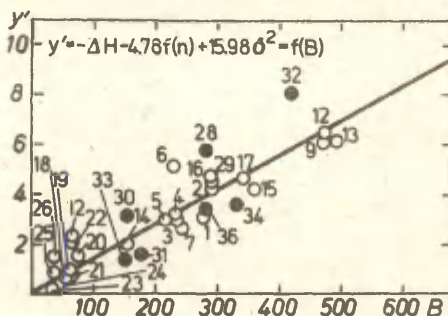


Рис. I. Зависимость функции $y'' = -\Delta H - 4,78f(n) + 15,98\delta^2$ от основности B

На рис. I представлена зависимость $y'' = -\Delta H - 4,78f(n) + 15,975\delta^2 = f(B)$. На том же рисунке крестиками нанесены точки №28-36, которые не учитывались в основном расчете и для которых функция $y'' = f(B)$ рассчитана по тому же двухпараметровому уравнению. Как видно, большинство из этих точек удовлетворительно приближается к предложенному уравнению регрессии, что подтверждает его достоверность. Заметные отклонения наблюдаются только для тетрагидропирана №28 и диметиланилина №32.

Обработка данных по $\Delta \mathcal{F}$ (точки №1-7, 9-17, 27 - итого 17 точек) приводит к уравнению с $R = 0,954$ и после исключения данных для этиламина (№27) - с $R = 0,968$:

$$-\Delta \mathcal{F} = -2,436 + 1,255 \frac{n^2-1}{n^2+2} + 2,777 \frac{\epsilon-1}{2\epsilon+1} - 8,456 \delta^2 + 0,00996B + 0,046E; \quad R = 0,968; \quad s = 0,482; \quad z_{01} = 0,221$$

$2_{02}=0,391$; $2_{03}=0,405$; $2_{04}=0,510$ и $2_{05}=0,386$.

Параметры поляризуемости и электрофильности оказываются малозначимыми и после их исключения получено трехпараметровое уравнение:

$-\Delta \zeta = -2,040 + 2,360 \frac{\epsilon-1}{2\epsilon+1} - 5,834 \delta^2 + 0,00975B$ с $R=0,964$ и $S=0,463$. Для двухпараметровых уравнений величины R будут равными $f(\delta^2, B)$ $R=0,961$; $f(\epsilon, B)$ $R=0,952$; $f(\epsilon, \delta^2)$ $R=0,429$.

Таким образом, как и для ΔH_{J_2} , параметрами, определяющими величину $\Delta \zeta_{J_2}$, являются основность донора B и плотность его энергии когезии δ^2 (фактор, препятствующий комплексообразованию). Понятно, что для величины $\Delta \zeta = \Delta H - T\Delta S$, освобожденной от энтропийного вклада, весомость величины δ^2 значительно меньше, а B — значительно больше, чем в случае ΔH : величины парных коэффициентов корреляции 2_{0B} равны соответственно 0,405 и 0,951.

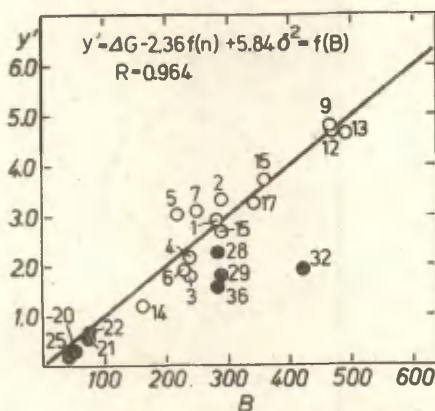


Рис.2. Зависимость $y'' = -\Delta \zeta - 2,36f(n) + 5,84\delta^2$ от основности B .

На рис.2 представлена зависимость $y'' = -\Delta \zeta - 2,360 f(n) + 5,84\delta^2 = f(B)$. С целью проверки достоверности полученной зависимости на рисунке крестиками обозначены значения для растворителей № 18-26 и 28-36, не учитывавшиеся в общем расчете. Как видно, для ароматических растворителей

получено удовлетворительное совмещение данных, однако для растворителей № 29, 32, 36 совпадение хуже.

Приведенные результаты расчетов позволяют дать разумное объяснение, почему соединения серы и селена отклоняются от линейных зависимостей между ΔH_{J_2} или $\Delta \zeta_{J_2}$ и $\Delta V_{\text{гидр}}^{\text{соль}} (основность доноров)$: для этих соединений величины δ^2 значи-

Таблица 2

Энтальпии образования комплексов с фенолом ΔH_{PhOH}
и параметры растворителей

№	Растворитель	$-\Delta H$	$\frac{n^2-1}{n^2+2}$	$\frac{\epsilon-1}{2\epsilon+1}$	δ^2	B	E
1	$POCl_3$	2,5	0,2739	0,464	0,097	146	?
2	Ацетонитрил	3,2	0,2106	0,480	0,140	160	5,2
3	Метилацетат	3,2	0,2218	0,395	0,091	170	?
4	Ацетон	3,3	0,2201	0,465	0,095	224	2,1
5	Этилацетат	4,8	0,2275	0,374	0,082	181	1,6
6	Диэтиловый эфир	5,0	0,2167	0,345	0,057	280	0
7	Диметилформамид	6,1	0,2584	0,488	0,198	291	2,6
8	Диметилацетамид	6,4	0,2627	0,481	0,199	343	2,4
9	Диметилсульфоксид	6,5	0,3721	0,485	0,225	362	3,2
10	Пиридин	8,1	0,2989	0,441	0,104	472	0

тельно отличаются от значений для их кислородных аналогов и вносимые ими поправки будут соответственно больше.

Так как в работе II указывается на отсутствие корреляции между величинами ΔH_{J_2} и ΔH_{PhOH} , нами проверена применимость линейного уравнения свободных энергий к величинам ΔH_{PhOH} , взятым из I² (табл.2). Было получено уравнение:

$$-\Delta H_{PhOH} = 5,791 - 4,579 \frac{n^2-1}{n^2+2} - 13,830 \frac{\epsilon-1}{2\epsilon+1} + 13,078 \delta^2 + 0,0171B + 0,0878E \quad c R = 0,970; S = 0,674; 2_{01} = 0,583; 2_{02} = 0,119; 2_{03} = 0,450; 2_{04} = 0,943; 2_{05} = 0,558.$$

Параметры поляризуемости и электрофильности относительно малозначимы и тогда:

$$-\Delta H = 4,554 - 11,386 \frac{\epsilon-1}{2\epsilon+1} + 11,338 \delta^2 + 0,0149B \quad c R = 0,968 \text{ и } S = 0,568.$$

Таким образом, как ΔH_{J_2} так и ΔH_{PhOH} удовлетворительно коррелируются с свойствами доноров, причем определяющими являются основность и - в меньшей степени - плотность энергии когезии. Однако величины коэффициентов регрессии при отдельных параметрах здесь различны, что делает невозможным получение однопараметровой линейной зависимости

$$\Delta H_{PhOH} = f(\Delta H_{J_2})$$

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Е.Н.Гурьянова, И.П.Гольдштейн, И.П.Ромм. Доноворно-акцепторная связь. "Химия", М.1973, стр.319-323.
2. Р.Г.Макитра, Я.М.Циканчук, В.М.Лукьянец, ЖОХ 48, 1220 (1978).
3. P.R.Hammond. J.Phys.Chem. 74,647 (1970).
4. Ю.Я.Фиалков, А.Я.Боровиков. Депон.ВИНИТИ №1022-75
5. Ю.Я.Фиалков, А.Я.Боровиков. Депон.ВИНИТИ №1892-75.
6. Ю.Я.Фиалков, А.Я.Боровиков. Депон.ВИНИТИ №2887-75.
7. Ю.Я.Фиалков, А.Я.Боровиков. Депон.ВИНИТИ №1073-78.
8. H.A.Benesi, J.H.Hildebrand. J.Am.Chem.Soc. 71,2703 (1949).
9. R.S.Mulliken. J.Am.Chem.Soc. 74,811 (1952).
10. А.Н.Теренин. Усп.хим. 24,121 (1955).
11. R.S.Drago. Structure and Bonding. 15,73 (1973)
12. В.Гутман. Химия координационных соединений в неводных средах. "Мир", М.1971, стр.29.
13. Э.Г.Полле. Усп.хим. 43,1337 (1974).
14. I.A.Koppel and V.A.Palm, in "Advances in Linear Free Energy Relationships", Plenum Press, London 1972, p.203.
15. Р.Г.Макитра, Я.Н.Пириг. Укр.хим.ж. 46,83 (1980).
16. Р.Г.Макитра, Я.Н.Пириг. Реакц.способн.органич.соед. 15,547 (1978).
17. Р.Г.Макитра, Я.Н.Пириг, Т.И.Политанская, Ф.Б.Моин. Реакц.способн.органич.соед. 15,561 (1978).
18. В.А.Пальм. Основы количественной теории органических реакций. "Химия", Л.1977.
19. N.B.Chapman, M.R.J.Dack, D.J.Newman, J.Shorter and R.Wilkinson. J.Chem.Soc. 1974, Perkin Trans.p.II,922.
20. Я.И.Френкель. Собр.сочин. т.3, изд.АН СССР 1959, стр.200
21. J.Homer and A.R.Dudley. J.Chem.Soc. 1973, Faraday Trans. p.I,1995.
22. G.Friegleb. Elektronen Donator-Acceptor Komplexe, Springer-Verlag 1961, Berlin, s.II4.
23. F.Tux, T.Klein, P.Paetzold. Z.f.Chemie 18,107 (1978).

ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЕЙ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ОРГАНИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ

II. УФ-СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

В СИСТЕМЕ ДИМЕТИЛФОРМАМИД - ИОД

Р.Г.Макитра, Я.М.Циканчук.

Институт геологии и геохимии горючих ископаемых АН УССР,
Львов

Поступило 2 декабря 1979г.

В присутствии диметилформамида происходит ослабление и сдвиг УФ-полос поглощения иода, растворенного в циклогексане. С увеличением концентрации диметилформамида полоса поглощения в видимой части спектра (520нм) сдвигается в сторону меньших длин волн, полоса в УФ-части (225нм) - в сторону больших длин волн. В растворе диметилформамида наблюдаются две относительно слабые полосы при 295 и 370 нм. Величина константы комплексообразования, определяемая по уравнению Бенеша-Гильдебранда, имеет различные значения в зависимости от длины волны, на которой производятся измерения. Определяемая спектрофотометрически константа равновесия зависит от концентрации иода, причем наблюдается линейная зависимость между $\lg K$ и $\lg C$.

Несмотря на большое число работ, посвященных изучению комплексов органических веществ с иодом^{1,2}, многие вопросы остаются неясными. В частности, это относится к влиянию растворителей^{3,4}. В настоящем исследовании приведены некоторые данные по изучению УФ-спектров системы диметилформамид (ДМФА) - иод. В работе⁴ установлено длинноволновую полосу поглощения иода в области $22,4 \cdot 10^{-5} \text{ см}^{-1}$ ($\lambda \approx 445 \text{ нм}$). Система диметилацетамид - иод подробно изучена Ю.Я.Филалковым³, а система диметилбензамид - иод в работах^{5,6}.

Экспериментальная часть

УФ-спектры поглощения снимались на спектрофотометре СФ-4А при температуре $20 \pm 1^\circ$. Кюветы кварцевые, толщиной 1 см или разборные, переменной толщины. ДМФА и циклогексан хроматографически чистые добавочно сушились и ректифицировались. Иод после сублимации сохранялся в эксикаторе над серной кислотой. Растворы готовились разбавлением 0,1 м растворов, приготовленных по весу.

Результаты и обсуждение

На рис. I приведен УФ-спектр поглощения 0,0005 м раствора иода в циклогексане (в кювете сравнения циклогексан), 0,001 м раствора иода в диметилформамиде (в кювете сравнения диметилформамид) и 0,0001 м раствора диметилформамида в циклогексане. Иод в циклогексане характеризуется двумя полосами поглощения – интенсивной, относительно узкой, несимметрической полосой в УФ-части спектра с максимумом при 230–235 нм (по² – в диапазоне 145–240 нм), и более слабой и широкой в видимой части спектра с максимумом при 520 нм, что соответствует данным⁷. В той же УФ области (220–230 нм) наблюдается узкая, интенсивная полоса поглощения ДМФА, свойственная и другим амидам (переход $n \rightarrow \pi^*$).

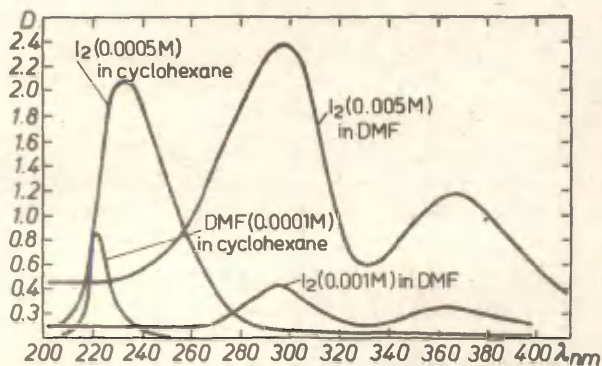


Рис. I. УФ-спектр 0,0005 м р-ра иода в циклогексане, 0,001 м и 0,005 м иода в ДМФА и 0,0001 м ДМФА в циклогексане.

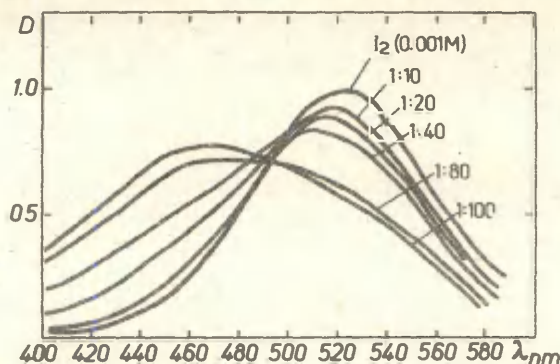


Рис.2. Сдвиг полосы поглощения иода в циклогексане λ 520nm под влиянием различных добавок ДМФА

Для раствора иода в ДМФА (в кювете сравнения ДМФА) наблюдается значительное ослабление полосы 235nm, ее "размывание" и сдвиг в сторону больших длин волн: для 0,001м раствора иода в ДМФА оптическая плотность в точке максимума при 295nm примерно в четыре раза меньше, нежели для 0,0005м раствора иода в циклогексане. Также и видимая полоса поглощения иода ослабляется, однако сдвиг ее происходит в сторону более коротких длин волн — максимум поглощения отмечается при 370nm. Для большей наглядности приведен на рис.1 также спектр поглощения 0,005м раствора иода в ДМФА. Похожий сдвиг и ослабление УФ-полосы поглощения донора в растворе акцептора были установлены нами для растворов ДМФА в CHCl_3 , CCl_4 и C_2HCl_5 .

В литературе приводятся значительно меньшие величины сдвигов полос в системах иод — амид, однако они получены для растворов иода в инертном растворителе (обычно гексане или циклогексане) в присутствии определенного избытка амида, а не в чистом амиде. Так в¹ (стр.209) для комплекса тетраметилмочевина — иод приведены полосы переноса заряда $\lambda = 268$ или $\lambda = 282\text{nm}$.

На рис.2 представлен постепенный сдвиг и ослабление полосы поглощения иода в видимой области (520nm; 0,001м раствор в циклогексане) с увеличением добавки ДМФА от 0,01

до 0,1 моль/л (т.е. от 10 до 100 кратного избытка по отношению к иоду). В отличие от комплекса с диметилацетамидом³ в изучаемой системе не удается достичь разделения полос поглощения связанного и несвязанного иода.

Константа равновесия комплексообразования "К" определена с использованием длин волн $\lambda = 400-460 \text{ нм}$, где поглощает в основном комплекс, а поглощение свободным иодом, и так незначительное, будет еще ослабляться в результате его частичного связывания в комплекс. Оказалось, что величина оптической плотности "D" удовлетворительно подчиняется зависимости Бенеша-Гильдебранда

$$\frac{a \cdot l}{D} = \frac{1}{\epsilon_{AB} \cdot K \cdot b} + \frac{1}{\epsilon_{AB}}$$

т.е. соблюдается линейность в координатах $\frac{a \cdot l}{D} - \frac{1}{\epsilon_{AB}}$ (рис.3). Однако вычисляемая величина "К" с уменьшением длины волны уменьшается почти на порядок при постоянном коэффициенте экстинкции (Табл. I).

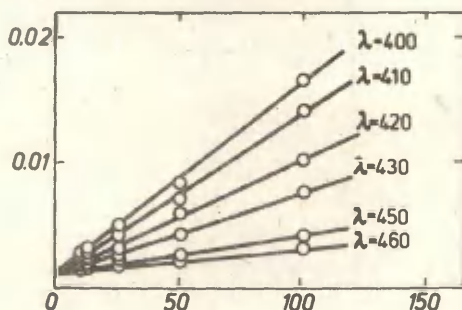


Рис.3.Применимость уравнения Бенеша-Гильдебранда для системы ДМФА-иод на различных длинах волн.

значения "К" = $7,2 \pm 50$ того же порядка, что и определенные в³ для системы диметилацетамид-иод в гептане и циклогексане $K = 19,8$. Для системы иод-диметилбензамид, донорные свойства которого слабее, $K = 3,8 \pm 0,1$ ¹⁰.

Такая зависимость спектрофотометрически определяемой константы равновесия комплексообразования и соответственно $\Delta \epsilon$ и Δn от длины волны, на которой ведутся определения

Проведенный расчет величины констант по уравнению Скотта приводит к таким же их изменениям. Такое явление непостоянства определяемой величины "К" по длине волны, на которой ведутся определения, отмечено в ряде работ и его возможные причины рассмотрены в обзоре⁹. Отметим однако, что найденные нами

Таблица I

Константы комплексообразования K и коэффициенты экстинкции ϵ в системе ДМФА-иод, определенные по уравнению Бенеси-Гильдебранда на различных

длинах волн.

λ	K л/моль	ϵ
400	7,2	714
410	8	1000
420	11,3	1000
430	15,6	1000
450	35,7	1000
460	50	1000

Таблица 2

Константы комплексообразования в системе ДМФА - иод при различных концентрациях иода.

C_2 моль/л	$\lg C$	K л/моль	$\lg K$
0,01	-2,0	250	2,40
0,005	-2,7	750	2,87
0,001	-3,0	3750	3,57
0,0005	-3,7	5100	3,71
0,0001	-4,0	6125	3,79

может быть одной из причин, обуславливающих отмеченную в сообщении "I" пониженную корреляцию между величинами ΔS (или ΔH) и параметрами растворителей, а также расхождения в величинах ΔH , сообщаемых для одной и той же системы различными исследователями^I. Однако может быть и другая причина этого явления. В ряде работ указывается, что значения "K", определяемые в разбавленных растворах, могут зависеть от концентрации компонентов в результате изменений активности¹⁰ или образования микроагрегатов в растворе^{II}. Такое явление было установлено нами для систем ДМФА, пиридин, бензол - галогеналканы^{12,13}. Также и в системе ДМФА - иод при уменьшении концентрации иода константа "K" сильно возрастает (Таблица 2). Приводимые значения "K" вычислялись по изменению интеграль-

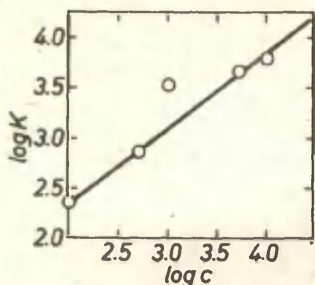


Рис.4. Зависимость $\lg K$ и $\lg c$ для системы ДМФА-иод.

К (и $\Delta \epsilon$) возможны расхождения в зависимости от условий определения, что будет сказываться при попытках обработки и оценки этих данных. Меньшие ошибки будут при использовании величин ΔH и, как показано в сообщении III, $\Delta \nu$.

Л и т е р а т у р а

1. Е.И.Гурьянова, И.П.Гольдштейн, И.П.Роян. Донорно-акцепторная связь. "Химия", М.1973.
2. А.Н.Теренин, Усп.хим. 24, 121 (1955).
3. Ю.Я.Фиалков, А.Я.Боровиков. Депон.ВИНИТИ №1022-75.
4. В.А.Городынский, А.А.Морачевский, ЖХ 51, 1313 (1977).
5. К.Тсубомота, J.Am.Chem.Soc. 82, 40 (1960).
6. N.J.Rose, R.S.Drago. J.Am.Chem.Soc. 81, 6138 (1959).
7. E.M.Voight, J.Phys.Chem. 79, 3300 (1968).
8. В.М.Лукьянец, Р.Г.Макитра, Я.М.Диканчук, ЖХ 47, 1084 (1977).
9. Э.Г.Полле, Усп.хим. 43, 1337 (1974).
10. R.J.Scott, Rec.trav.chim. 75787 (1956).
11. J.Homer, A.R.Dudley. J.Chem.Soc. 1973, Faraday Trans. p.1, 1995.
12. Я.М.Диканчук, Р.Г.Макитра, В.М.Лукьянец, ЖХ 47, 1690 (1977).
13. Я.М.Диканчук, Р.Г.Макитра, В.М.Лукьянец, ДАН УССР, сер. "Б", 1976, 624.

ной плотности поглощения в видимой части спектра при соотношении иод:ДМФА 1:1 по методике ⁸.

Зависимость между $\lg K$ и $\lg c$ приблизительно линейная (рис.4), что наблюдалось и в случае систем с галогеноуглеводородами ^{8,12,13}.

Таким образом, при экспериментальном спектрофотометрическом определении величин

ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЕЙ

НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ОРГАНИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ

III. ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЕЙ НА СДВИГ $\lambda_{\text{полос}}$ ПОЛОС ПОГЛОЩЕНИЯ ИОДА

Р.Г.Макитра, Я.Н.Пириг

Институт геологии и геохимии горючих
ископаемых АН УССР, Львов

Поступило 2 декабря 1979г.

Величины сдвигов как коротковолновой так и длинноволновой полос поглощения иода в его $\lambda_{\text{полос}}$ -спектре в среде растворителей удовлетворительно коррелируются с свойствами растворителей линейным пятипараметровым уравнением свободных энергий.

В сообщении I нами было показано, что энтальпии и изобарные термодинамические потенциалы комплексообразования иода с органическими растворителями удовлетворительно коррелируются с овойствами растворителей посредством двухпараметровых линейных уравнений, учитывающих основность и плотность энергии когезии растворителей. Однако величины ΔH и особенно $K_{\text{равн}}$, вычисленные на основании $\lambda_{\text{полос}}$ -спектроскопических данных, могут для одних и тех же объектов значительно различаться в зависимости от длины волны, на которой велось измерение, метода расчета, растворителя и даже концентрации^{1,2,3}; см. также сообщение II. Поэтому более целесообразно рассмотрение непосредственных экспериментальных данных — сдвигов полос поглощения иода в растворах донорных комплексообразующих веществ. С этой целью нами произведена проверка возможности описания сдвигов длинноволновой (520nm) и коротковолновой (235nm) полос поглощения иода в растворах посредством линейного пятипараметрового уравнения, учитывающего различные параметры растворителей.

В работе⁴ высказано мнение, что решающее влияние на сдвиг спектральных полос поглощения оказывает универсальное взаимодействие, т.е. неспецифическая сольватация, определя-

емая полярность и поляризуемость растворителя. Однако авторы признают, что опацифическая сольватация может приводить к значительным отклонениям от предлагаемой линейной зависимости

$$hc \times \Delta \nu = C_1 f(\epsilon, n) + (C_2 + C_3) f(n)$$

В работе⁵, где определена величина сдвига видимой полосы поглощения иода в около 50 растворителях, удалось установить линейную зависимость между $\Delta \nu$ и потенциалом ионизации, но только для отдельных групп растворителей родственного характера.

В недавно появившейся работе⁶ детально изучена связь длинноволновой (видимой) полосы поглощения иода со свойствами растворителей и показано, что для π -доноров наблюдается определенная корреляция с потенциалом ионизации, функцией универсальных взаимодействий, а также, для случая замещенных пиридинов (так называемых комплексов Косовера) - с рК. Сдвиги полос для π -доноров не описываются этими зависимостями. Однако $\Delta \nu$ иода как в π -, так и в π -донорных растворителях удовлетворительно ($R = 0,97$) коррелируют с параметром основности растворителей "В", определяемым по сдвигу полосы OD в $MeOD$. Однако аналогичная корреляция π, π растворителей о $\Delta \nu$ коротковолновой (UV) полосы поглощения иода не была получена. Авторы^{6,7} приходят к выводу, что в системах иод - донорные растворители наряду с "внешним" комплексом с переносом заряда $D \cdot J_2$ (КПЗ-I) существует и "внутренний" комплекс $[DJ]^+ J^-$ (КПЗ-II). Первому из этих комплексов соответствует коротковолновая полоса, второму - длинноволновая.

В сообщении I нами было показано, что энергетические параметры образования комплексов иода с донорами удовлетворительно описываются посредством линейного полипараметрового уравнения свободных энергий. Поэтому интересно было проверить возможность применения этого уравнения для корреляции сдвигов как длинно- так и коротковолновой полос поглощения $\Delta \nu$ с свойствами растворителей. Для расчета нами были взяты данные из цитированных работ^{5,6} по видимой полосе и из монографии Е.И.Гурьяновой и соавт.⁸ стр.204-210-по UV -полосе. Соответствующие значения λ и ν приведены в табли-

Таблица I

Сдвиги видимой полосы поглощения иода в растворителях

№	Растворитель	λ	$\lambda \cdot 10^3$	$\Delta \nu$
1	n-Гексан	523	1912	0
2	CCl ₄	517	1934	22
3	Хлороформ	512	1953	41
4	Хлористый метилен	506	1976	64
5	Дихлорэтан	497	2012	100
6	Хлористый этил	494	2024	112
7	трет-Бутилхлорид	495	2020	108
8	Иодистый этил	478	2092	180
9	Бензол	502	1992	80
10	Хлорбензол	508	1969	57
11	Бромбензол	503	1988	76
12	Толуол	496	2016	104
13	Иодбензол	493	2028	116
14	Мезитилен	489	2045	133
15	Анилин	490	2041	129
16	Метанол	440	2273	361
17	Этанол	443	2257	345
18	n-Пропанол	445	2247	335
19	и-Пропанол	446	2242	330
20	Диметоксигликоль	458	2183	271
21	Диэтиловый эфир	466	2146	234
22	Ди-n-пропиловый эфир	470	2128	216
23	Диизопропиловый эфир	472	2129	207
24	Диоксан	452	2212	300
25	Тетрагидрофуран	446	2242	330
26	Аммиак	430	2326	414
27	Пиридин	422	2370	458
28	Диэтиламин	410	2439	527
29	Триэтиламин	414	2415	503
30	Диметилацетамид	440	2273	351
31	Фторбензол	507	1973	61
32	Этилацетат		2190	278
33	Ацетон		2200	288

Таблица I

№	Растворитель	λ	$\nu \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$	$\Delta \nu$
34	Вода		2220	308
35	n-Бутанол	448	2230	318
36	Диметилформамид		2240	328
37	Пиперидин		2420	508

Таблица 2

Сдвиги ν_{OH} -полосы поглощения вода в растворителях
по отношению к поглощению в n-гептане $\lambda = 238$

№	Растворитель	λ	$\nu \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$	$\Delta \nu$
I	Метанол	23I	4329	I27,9
2	Этанол	233	4292	90,2
3	n-Пропанол	236	4237	35,6
4	и-Пропанол	236	4237	35
5	n-Бутанол	237	4219	I7
6	трет-Бутанол	233	4292	90
7	Диэтиловый эфир	250	4000	-202
8	Диизопропиловый эфир	255	3922	-280
9	Тетрагидрофуран	249	4016	-186
10	Диоксан	264	3788	-414
11	Ацетон	242	4132	-69
12	Циклогексанон	253	3953	-249
13	Аммиак	229	4367	165
14	Этиламин	246	4065	-137
15	Диэтиламин	260	3846	-356
16	Триэтиламин	278	3597	-605
17	Пиперидин	260	3846	-356
18	Пиридин	235	4255	53
19	Хинолин	238	4202	0
20	Диметилсульфоксид	276	3623	-579
21	Бензол	292	3425	-777
22	p-Ксилол	303	3300	-901
23	Мезитилен	330	3030	-1172
24	Толуол (по [9])	302	3311	-890

Таблица 2 (продолжение)

№	Растворитель	λ	$\nu \cdot 10^3 \text{ м}^{-1}$	$\Delta \nu$
25	о-Ксилол (по [9])	316	3165	-1037
26	м-ксилол (по [9])	318	3145	-1057
27	циклогексан (по [10])	302	3311	-890
28	ацетон (по [10])	255	3922	-280
29	вода (по [10])	190	5263	1061

цах I и 2. Для расчета брались однако не сами значения спектральных частот, а сдвиги частоты поглощения $\Delta \nu$ по отношению к частоте в "нейтральном" растворителе н-гексане: длинноволновой $\lambda = 523 \text{ нм} \equiv \nu = 1912 \cdot 10^3 \text{ м}^{-1}$ и коротковолновой $\lambda = 238 \text{ нм} \equiv \nu = 4202 \cdot 10^3 \text{ м}^{-1}$. Необходимо подчеркнуть, что в отличие от данных для видимой полосы, коротковолновой спектр снимался, как правило, для растворов нода в растворителе - гептане, циклогексане или CCl_4 , и только в присутствии определенных количеств донора, что не может не влиять на величину $\Delta \nu$ (см. сообщение II).

Расчет для всех 37 точек сдвигов видимой частоты приводит к уравнению с множественным коэффициентом корреляции $R = 0,969$. Исключение максимально отклоняющейся точки №32 (этилацетат) повышает величину R только незначительно, до $R = 0,974$. Было получено следующее уравнение:

$$\Delta \nu \cdot 10^3 = -74,56 + 221,4 \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} + 223,6 \frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1} - 114,3 \delta^2 + 0,725B + 8,608E \text{ с } R = 0,974; s = 37,24;$$

$$^2 \sigma_1 = 0,407; \quad ^2 \sigma_2 = 0,364; \quad ^2 \sigma_3 = 0,250; \quad ^2 \sigma_4 = 0,926;$$

$$^2 \sigma_5 = 0,329.$$

Таким образом, на большем количестве растворителей подтверждены данные работы⁶ об определяющем влиянии основности растворителей на величину спектрального сдвига видимой полосы нода. То, что парный коэффициент корреляции в нашем случае меньше ($^2 \sigma_4 = 0,926$), нежели коэффициент корреляции в работе⁶ ($R = 0,970$), объясняется тем, что для рассмотрения было взято большее количество растворителей, в т.ч. склонные к самоассоциации спирты. Анализ значимости отдельных параметров показывает, что параметры поляризуемости

и плотности энергии когезии относительно малозначимы (противоположное явление, как в случае ΔH и ΔG) и практически не влияют на величину ΔV , которая хорошо описывается трехпараметровым и немного хуже - двухпараметровыми уравнениями:

$$\Delta V \cdot 10^3 = -16,12 + 210,6 \frac{E-1}{2E+1} + 0,714B + 6,28E; R=0,972; s=37,0$$

$$\Delta V \cdot 10^3 = -54,27 + 0,726B + 8,12E; R=0,966; s=40,6$$

$$\Delta V \cdot 10^3 = -51,68 + 0,711B + 397,7 \frac{E-1}{2E+1}; R=0,954; s=47,3.$$

На рис. I представлено соответствующее трехпараметровое уравнение: $y' = \Delta V - f(E) - f(B) = f(B)$

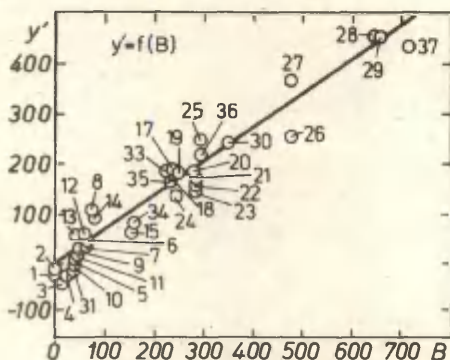


Рис. I. Зависимость $y' = \Delta V - f(E) - f(B) = f(B)$

тепел будет благоприятствовать разделению зарядов в комплексе.

Так как в работе⁶ указывается, что сдвиги УФ-полос комплексов иода (КПЗ-I) не коррелируются с основностью растворителей "В" одним уравнением, общим как для n , так и для π доноров, было интересно проверить, не приведет ли к успеху применение полипараметрового уравнения. При расчете для всех 29 веществ, приведенных в табл. 2, общий коэффициент корреляции низкий, $R = 0,918$. Последовательное исключение данных для наиболее отклоняющихся точек приводит к повышению R : №19 (хинолин) $R = 0,942$; №18 (пиридин) $R = 0,959$; №25 (о-ксилол) $R = 0,966$. Таким образом, применение пятипараметрового уравнения позволяет, в проти-

Необходимо обратить внимание на положительные знаки при всех членах уравнения регрессии: происходящая как нуклеофильная, так и электрофильная сольватация комплексов иода подтверждает мнение, высказанное в работе⁶, об частично ионизированной форме КПЗ-II.; увеличение полярности раствори-

воположность предложенной в⁶ однопараметровой зависимости $\Delta\nu = f(B)$ достичь удовлетворительной связи между свойствами донора и величиной сдвига УФ-полосы иода. Относительно низкая корреляция ($R = 0,966$) частично может объяснена тем, что величины $\Delta\nu$ определялись различными авторами в различных растворителях, а также при различных соотношениях донор: иод, что может приводить к расхождениям в величинах $\Delta\nu$ (см. сообщение II).

Для 26 растворителей получено уравнение:

$$\Delta\nu \cdot 10^3 = 91,23 - 5360 \frac{n^2-1}{n^2+2} + 1812 \frac{\epsilon-1}{2\epsilon+1} + 1663 \delta^2 + 0,213B + 4,20E; R = 0,966; S = 138,4; 2_{01}=0,711; 2_{02}=0,80; 2_{03}=0,681; 2_{04}=0,216; 2_{05}=0,784.$$

Исключение относительно малозначимых параметров специфической сольватации приводит к следующему трехпараметровому уравнению:

$$\Delta\nu \cdot 10^3 = 20,2 - 5709 \frac{n^2-1}{n^2+2} + 1943 \frac{\epsilon-1}{2\epsilon+1} + 1716 \delta^2; R = 0,963; S = 138,1$$

В отличие от КПЗ-II, сдвиг спектральной полосы КПЗ-I иода определяется только факторами неспецифической сольватации, что находится в согласии с мнением авторов работы⁶ об неионном характере КПЗ-I. Исключение отдельных параметров неспецифической сольватации уже нарушает корреляцию: $f(\epsilon, \delta^2)$ $R = 0,866$; $f(n, \delta^2)$ $R = 0,899$; $f(n, \epsilon)$ $R = 0,904$.

На рис.2 представлена зависимость:

$$y' = \Delta\nu - f(\epsilon) - f(\delta^2) = f(n)$$

В литературе длительное время продолжался спор относительно применимости правила Беджера-Бауера¹¹ к комплексам с образовани-

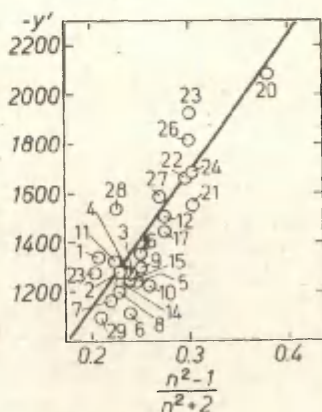


Рис.2. Зависимость $y' = \Delta\nu - f(\epsilon) - f(\delta^2) = f(n)$

ем водородной связи, т.е. об наличии удовлетворительной линейной корреляции между $\Delta \nu$ и ΔH образования комплексов. В то время, как в ряде работ наличие такой линейной зависимости оспаривается¹², Драго и соавт.^{13,14} приходят к выводу, что невыполнение в ряде случаев этого правила обусловлено неточностью спектрофотометрического определения величин ΔH . Они показали, что для калориметрически найденных значений ΔH линейная зависимость от $\Delta \nu$ соблюдается.

Работы по правилу Беджера-Бауера проведены для комплексов фенолов. Нами было проверено наличие такой же линейной зависимости между ΔH_{J_2} и $\Delta \nu$ для комплексов иода с использованием величин, рассмотренных в сообщениях I и III.

Однако в случае спектрально определенных значений ΔH_{J_2} , несмотря на некоторую симбатность между величинами ΔH_{J_2} и $\Delta \nu$ (как в УФ-, так и в видимой области), такой линейной зависимости от $\Delta \nu$ не обнаружено (рис.3). Вопрос, обусловлено ли такое отсутствие линейности неточностью спектрально определенных величин ΔH_{J_2} , или систематическим с иодом вообще не свойственна пропорциональность между ΔH_{J_2} и $\Delta \nu$, остается пока открытым.

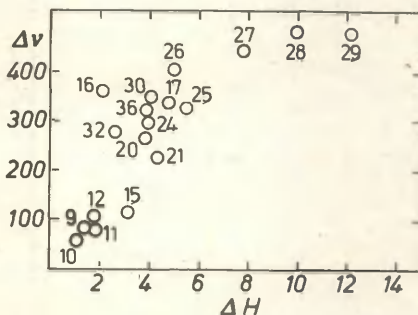


Рис.3. Взаимозависимость между ΔH_{J_2} и $\Delta \nu$ для комплексов иода.

Л и т е р а т у р а

1. Э.Г.Полле. Усп. химии 43, 1337 (1974).
2. Ю.Я.Фиалков, А.Я.Боровиков. Депон. ВИНТИ №1022-75.
3. В.М.Лукьянец, Р.Г.Макитра, Я.М.Циканчук. ЖОХ 47, 1084 (1977).
4. Л.Н.Перов, И.В.Питерская, Н.Г.Бахшиев. Оптика и спектроскопия 30, 872 (1971).

5. E. M. Voight. J. Phys. Chem. 79, 3300 (1968).
6. В. А. Городынский, А. А. Морачевский. ЖХ 51, 1313 (1977).
7. R. Milliken and C. Reid. J. Am. Chem. Soc. 76, 3869 (1954).
8. Е. Н. Гурьянова, И. П. Гольдштейн, И. П. Ромм. Донорно-акцепторная связь. Изд. "Химия", М. 1973.
9. Л. Эндрюс, Р. Кифер. Молекулярные комплексы в органической химии. Изд. "Мир", М. 1967, с. 40.
10. А. Н. Теренин. Усп. химии 24, 121 (1955).
11. R. M. Badger and S. H. Bauer. J. Chem. Phys. 5, 839 (1937).
12. R. West, D. L. Powell, L. S. Whatley, M. K. Lee, P. von Schleyer. J. Am. Chem. Soc. 84, 3221 (1962).
13. M. D. Joesten, R. S. Drago. J. Am. Chem. Soc. 84, 3817 (1962).
14. T. D. Epley, R. S. Drago. J. Am. Chem. Soc. 89, 5770 (1967).

ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ЗАМЕЩЕННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ БИЦИКЛО [2,2,2] ОКТАНА

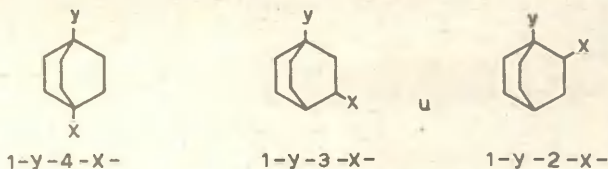
I. Постановка проблемы. О путях синтеза дизамещенных производных бицикло [2,2,2] октана

А.О. Кыргесаар, И.Х. Данилов, В.А. Пальм
Тартуский госуниверситет, Лаборатория химической
кинетики и катализа, г. Тарту, Эст. ССР

Поступило 20 декабря 1979г.

Рассмотрены общие методы синтеза I,2-, I,3- и I,4-дизамещенных производных бицикло [2,2,2] октана с целью получения серий соединений для систематического изучения эффектов заместителей.

Проблема так называемого индуктивного влияния заместителей через циклические системы остается актуальной, поскольку имеющиеся количественные данные не могут быть вполне адекватно описаны в рамках единой и непротиворечивой теоретической модели (см.^I). В качестве удобных модельных соединений при изучении названной проблемы могут служить замещенные I-производные бициклооктана следующих типов:



где через Y обозначен реакционный центр, а через X — варьируемый заместитель.

Серии I-Y-4-X-производных и их аналогов неоднократно и с успехом использовались в целях изучения закономерностей передачи индуктивного влияния (работы ²⁻⁴ и др.). Для I-Y-3-X серии Фриделом, Хапала и Экснером опубликованы некоторые данные (ρK_a в 50% (об) этаноле и 80% (вес) метилцеллосольве) в самое последнее время²⁹. В этой же работе приведены значения ρK_a в указанных двух растворителях для I-Y-2-CN производного. Авторы работы²⁹ дискутируют полученные ими данные, а также данные Робертса и Мореленда² в рамках нескольких разновидностей электростатической модели.

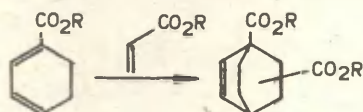
К сожалению, в работе²⁹ условия синтеза и очистки соединений приведены чрезвычайно лаконично. Также было бы желательно иметь больше данных, характеризующих степень чистоты полученных изомеров. Значение чистоты препаратов в данном случае весьма существенное с точки зрения оценки степени достоверности результатов измерения величины ρK_a или констант скорости, поскольку речь идет о сопоставлении относительно малых величин эффектов заместителей. Это имеет особо существенное значение, когда сопоставляются данные, полученные в разных лабораториях. Так, величины ρK_a в 50% (об) этаноле для незамещенного бицикло [2,2,2] октан-1-карбоновой кислоты, по данным работы², равно 6,74, в то же время как в²⁹ приводятся величины 6,83. Также следует отметить, что величины ρK_a для 3-замещенной серии бицикло [2,2,2] октан-1-карбоновой кислоты в 50% (об) этаноле и 80% (вес) метилцеллосольве находятся лишь в достаточно грубой линейной зависимости ($r=0,9562$). В целях же достаточно объективной оценки природы эффектов заместителей для рассматриваемой системы точность соответствующих данных имеет первостепенное значение.

Исходя из сказанного, представляет интерес синтезировать, очистить и охарактеризовать указанные три ряда соединений в одной и той же лаборатории. Затем следует осуществить количественную характеристику соответствующих эффектов заместителей применительно к разным процессам, в зависимости от температуры и среды и пользуясь при этом едиными и тщательно проверенными экспериментальными методиками.

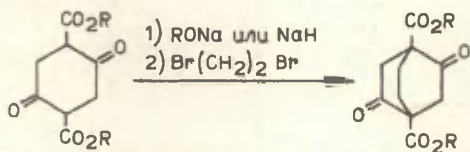
При постановке указанной задачи в качестве самостоятельной проблемы встает синтез упомянутых трех серий производных. Представляет интерес получение соединений, в которых $Y = \text{CO}_2\text{H}$, CO_2R и др., а $X = \text{H}$; галоген, $\text{OH}(\text{OR})$, CO_2^- , $\text{NH}_2(\text{NR}_2)$, CN , NO_2 и $\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$.

Из литературы известны следующие общие пути синтеза производных бицикло [2,2,2] октана:

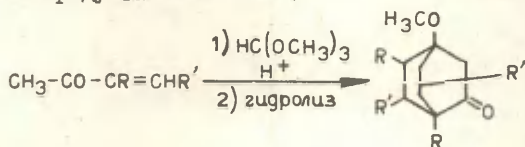
А. Реакция Дильса-Альдера по схеме^{5, 6} и др.:



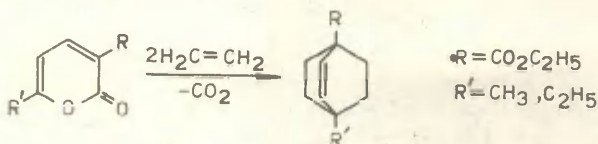
Б. Синтез через производные циклических ди- β -кетозэфиров^{7, 8} и др.:



В. Кислотно-каталитическая внутримолекулярная циклизация метилвинилкетона с последующим гидролизом промежуточного продукта^{9, 10} и др.:



Г. Взаимодействие α -пиронов с двумя молекулами диенофила (120—165°, 1000 атм.)¹¹ и др.:



Предложены также некоторые другие пути синтеза^{12—15}.

Из числа указанных выше трех серий дизамененных производных к настоящему времени, по литературным данным, наиболее изучены пути синтеза для серии I-Y-4-X. Синтез названных соединений является сложным и трудоемким, протекающим через многие стадии. В общих чертах основные пути синтеза представлены на схемах I и 2^{7, 16}.

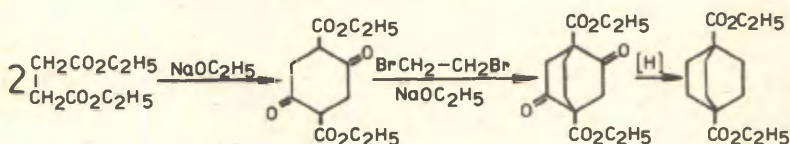


Схема I

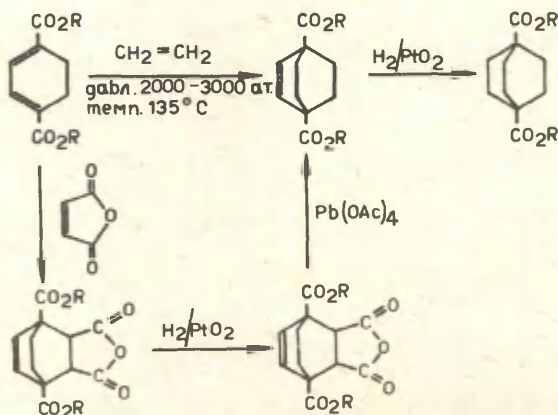


Схема 2

Как видно из последних, диэтилбicyclo [2,2,2] октан-1,4-дикарбоксилат получают либо через соли циклических ди-β-кетозэфиров^{7, 8, 17—21} (схема I), либо реакцией Дильса-Альдера^{5, 6, 16, 22—25} (схема 2). При гидролизе полученного продукта образуется этилбicyclo [2,2,2] октан-1,4-дикарбоксилат, который и является родоначальным соединением для

синтеза остальных производных этой серии по методикам Робертса⁷ и Гольца⁸.

При выборе пути синтеза через реакцию Дильса-Альдера в качестве исходного диена выступают производные 1,3-циклогексадиена, синтез которых также протекает через несколько этапов²⁶⁻²⁸.

О методах синтеза представителей остальных двух серий в литературе имеются более скудные данные. В большинстве случаев прибегают к диеновому синтезу.

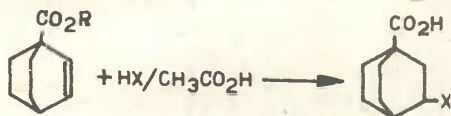
Более успешно реализовано получение производных, в которых $Y = X = CO_2R$ или CO_2H ^{6, 22, 25}. Гораздо меньше успехов достигнуто в области синтеза при $X \neq Y$. Описывается лишь введение заместителя с $X = Br, COSH_3, SNO$ и CN при $Y = CO_2H$ или CO_2R ^{23-25, 29}.

Обобщенные сведения о путях синтеза производных I-Y-2-X- представлены в табл. I.

Из табл. I видно, что часто образуется смесь 1,2- и 1,3-изомеров, при доминировании в смеси 1,2-изомера. Разделение этих изомеров представляет дополнительные трудности и пока это осуществлено лишь в отдельных случаях^{6, 22, 29}.

Одним из возможных путей для получения 1,3-изомеров является выделение их из смесей с 1,2-изомером.

Кроме того, для получения 1,3-карбоксигалогенобицикло [2,2,2] октана предложен следующий путь^{23, 29}:

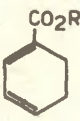
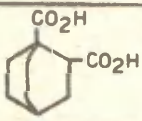
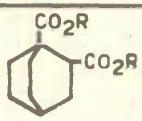
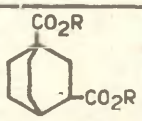
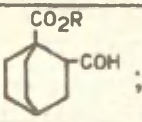
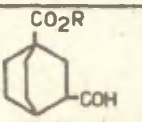
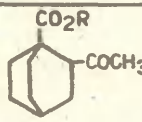
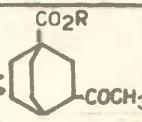
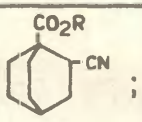
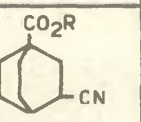
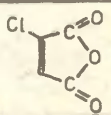
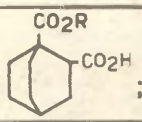
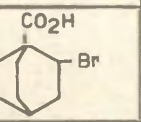
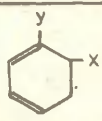
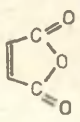
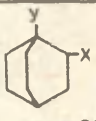


$R = C_2H_5$ или H

$X = Br, Cl, J$

Таблица I

Данные о путях синтеза пронаводных I-V-2-X-серии

Дикен	Дикенофил	Полученные конечные продукты	Стере- из-
 R = CH ₃ или C ₂ H ₅	$\text{H}_2\text{C}=\text{CHCO}_2\text{H}$		22
	$\text{H}_2\text{C}=\text{CHCO}_2\text{R}$	 ;  отн. 4 : 1	6 22
	$\text{H}_2\text{C}=\text{CHO}$	 ; 	24
	$\text{H}_2\text{C}=\text{CHCOCH}_3$	 ;  отн. 4 : 1	25
	$\text{H}_2\text{C}=\text{CHCN}$	 ;  отн. 3,5 : 1	29
		 ; 	22 23
		 $\text{Y}=\text{X}=\text{CO}_2\text{R}$ или CO_2H	6

Из приведенного короткого обзора видна неизбежность тщательной проверки и доработки методов синтеза указанных типов дисамещенных производных бицикло [2,2,2] октана.

ЛИТЕРАТУРА

1. В.А. Пальм. "Основы количественной теории органических реакций". Изд-во "Химия", 1977, стр. 159.
2. J.T. Roberts, W.T. Moreland, J.Amer. Chem.Soc., 75, 2167 (1953).
3. H.D. Heltz, L.M. Stock, J.Amer. Chem.Soc., 86, 5188 (1964).
4. O.F. Wilcox, C. Leung, J. Amer.Chem.Soc., 90, 336 (1968).
5. M. Ohta, E. Renk et al., Helv.Chim.Acta, 41, 1191 (1958).
6. J. Kazan, F. Greene, J. Org. Chem., 28, 2965 (1963).
7. J.D. Roberts, W.T. Moreland et al., J. Amer.Chem.Soc., 75, 637 (1953).
8. H.D. Holtz, L.M. Stock, J. Amer.Chem.Soc., 86, 5183 (1964).
9. K. Morita, Z. Suzuki, Tetrahedron Letters, 1964, 263.
10. K. Merita, M. Nishimura, J. Org.Chem., 30, 3011 (1965).
11. H. Zimmerman et al., J. Amer.Chem.Soc., 91, 2330, (1969).
12. J. Damiano, S. Geribaldi et al., Tetrahedron Letters, 1973, 2301.
13. F. Yates, H. Auksi, Chem. Comm., 1976, 1016.
14. L.G. Kozar, R.D. Clark et al., J.Org.Chem., 42, 1386 (1977).
15. J.Damiano-Gal, S.Geribaldi et al., Bull.Soc. chim. France, 2, 345 (1977).
16. I.C. Kauer, R.B. Beneon et al., J. Org.Chem., 30, 1431 (1965).
17. F.C. Guha, Ber., 72, 1395 (1939).
18. R. Lukeš, J. Langthaler, Coll.Czech.Chem.Comm., 24, 2109 (1959).
19. C.D. Ritchie, E.S. Lewis, J. Amer.Chem.Soc., 84, 591 (1962).

20. G.P. Wilcox, J.S. McIntyre, J. Org.Chem., 30, 777 (1965).
21. L.G. Humber, G. Myers et.al., Can.J.Chem., 42, 2 (1964).
22. F. Scheiner, K.K. Schmiegell et.al., J. Org. Chem., 28, 2960 (1963).
23. W.R. Vaughan, R. Caple et.al., J. Amer.Chem. Soc., 87, 2204 (1965).
24. I. Tabushi, Z. Yoshida et.al., Bull.Chem. Soc. Japan, 47, 3079 (1974).
25. G.L. Buchanan, N.B. Kean, et al., Tetrahedron, 31, 1583 (1975).
26. G. Smith, Ch.Warren et al., J. Org. Chem., 28, 3323 (1963).
27. Z. Ainsbinder, J. Org.Chem., 33, 2564 (1968).
28. N.B. Chapman, S. Sotheeswaran et al., J. Org. Chem., 35, 917 (1970).
29. Z. Friedl, J. Hapala, O. Exner, Collection Czechoslov. Chem. Commun., 44, 2928 (1979).

ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ЗАМЕЩЕННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ БИЦИКЛО [2,2,2] ОКТАНА.

2. Проверка и уточнение методов получения диэтил-2,5-диоксо- бицикло [2,2,2] октан-1,4-дикарбоксилата*

А.О. Кыргесаар, Р.Я. Тоомик, Т.Я. Илометс
Тартуский госуниверситет, Лаборатория химической
кинетики и катализа, г. Тарту, Эст. ССР

Поступило

Проведены и уточнены описанные в литературе
пути синтеза диэтил-2,5-диоксобицикло [2,2,2]
октан-1,4-дикарбоксилата (II).

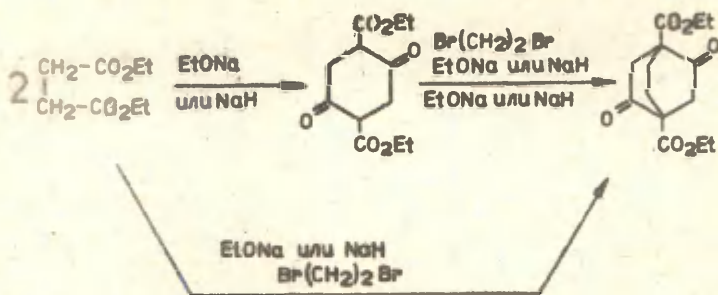
Полученные продукты охарактеризованы т. пл.,
УФ- и ИК- спектрами, степень их чистоты проверя-
лась с использованием тонкослойной хроматографии.

Синтез II реализован в соответствии с модифи-
цированной методикой Гуха.

Диэтил-2,5-диоксобицикло [2,2,2] октан-1,4-дикарбокси-
лат (II) является важным промежуточным продуктом в случае од-
ного из возможных путей синтеза 1,4-дизамещенных производ-
ных бицикло [2,2,2] октана^{I-5}.

При получении названного продукта исходным соединением
служит диэтиловый эфир янтарной кислоты, из которого в ре-
зультате процесса типа конденсации Дикмана, под влиянием
конденсирующего агента C_2H_5ONa или NaN образуется 2,5-
диоксо-1,4-дикарбоэтоксиклогексан (I). Образование скелета
бициклооктана происходит под воздействием 1,2-дибромэтана
на динариевую соль промежуточного продукта (см. схему).

* Сообщение I. См. I.



Поскольку в реакции Дикмана 2,5-диоксо-1,4-дикарбоэтоксиспиротексан образуется в виде натриевой соли, некоторыми авторами получение соединения II было осуществлено в одну стадию без выделения промежуточного продукта I (см. схему).

При выделении промежуточного продукта I получены более высокие выходы II (59⁴ и 80%⁵) по сравнению с одностадийным процессом (32² и 40%³), причем, в первом случае конечный продукт характеризуется т.пл. 112°С⁴, по сравнению с 108—110°С², или 109—111°С³ в случае второго варианта.

В настоящей работе сообщаются результаты сравнительного изучения обоих названных путей синтеза.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Контроль за степенью чистоты полученного продукта осуществлялся с использованием тонкослойной хроматографии (ТСХ): адсорбент — силикагель — готовые пластинки для хроматографии в тонких слоях "Силуфоль", изготовленные фирмой "Кавалиер" (Чехословакия). В качестве элюентов использовалась смесь бензола с этилацетатом в соотношении 95 : 5 или с петролейным эфиром в соотношении 3 : 1 (по объему).

Для обнаружения хроматографических пятен использовался источник УФ излучения марки ОДД-4Г с номинальной длиной вол-

ни в 254 нм. Идентификацию сложного эфира осуществляли в виде гидроксамовых кислот^{6, 7}.

УФ спектры регистрировались на спектрометре "Hitachi" EPS-3T в этиловом спирте.

ИК спектры регистрировались на спектрометре "Spectromom" 2000.

Диэтиловый эфир янтарной кислоты марки "чда" сушился над безводным $MgSO_4$ и использовался в свежеперегнанном виде. Темп. кип. $86^{\circ}C$ (6 мм рт. ст.).

1,2-Дибромоэтан марки "чда" сушился над безводным хлористым кальцием и перегонялся в вакууме. Темп. кип. $58,5^{\circ}C$ (60 мм рт. ст.).

Этиловый спирт ("ректификат") обрабатывался твердым $MgOH$ ("хч"), перегонялся, затем сушился кипячением над свежепрокаленным CaO и вторично перегонялся. Окончательное обезвоживание производилось по методу Лунда-Бьерума⁸, после чего осуществлялась ректификация, отбирая среднюю фракцию.

2,5-Диоксо-1,4-дикарбоэтоксикиклогексан (I) был синтезирован по методике Нильсен-Карпентера⁹ в атмосфере сухого аргона⁸, очищенного от примеси O_2 ¹⁰, с выходом 69—71%, темп. пл. = $127,5-128,0^{\circ}C$ (лит.⁹ выход 64—68%, темп. пл. = $126-128^{\circ}C$).

ТСХ указала на содержание только одного компонента с $R_F = 0,83$ (элемент бензол — этилацетат) или $R_F = 0,31$ (бензол — нитролиновый эфир).

В УФ спектре продукта обнаружен максимум при 244 нм ($\epsilon = 1,39 \cdot 10^4$).

В ИК спектре имеется полоса поглощения при 1630 см^{-1} , характерная для $C = O$ группы.

Диэтокси-2,5-диоксибицикло [2,2,2] октан-1,4-дикарбоксилат (II) был сперва синтезирован по методике Робертса⁶ с выходом 28—30%, т. пл. $106-115^{\circ}C$. По данным ТСХ, полученный продукт содержал 8—10 различных веществ, из которых двое (со значениями $R_F=0$ и $R_F \approx 0,60$) идентифицировали в качестве сложных эфиров.

* Авторы выражают свою признательность Н. Пальм за любезное предоставление аппаратуры для очистки аргона.

УФ спектр названного продукта имел сложный характер. После очистки, согласно методике², содержание компонентов уменьшилось до 3—4, т. пл. = 108—111°C.

Затем для синтеза II была использована несколько модифицированная методика Гуха⁴. Реакцию проводили в атмосфере сухого и очищенного от O₂ аргона, принимая все меры предосторожности против попадания влаги в систему.

В литровой колбе из 300 мл безводного спирта и 7,2 г (0,32 г — атома) тонкоразреженного натрия приготавливали алкогольат, к которому добавляли 40 г (0,43 г — моля) соединения (I) и нагревали 2—3 часа при темп. 90°C. В атмосфере аргона отгоняли спирт. Для удаления последних следов спирта колбу нагревали 1—2 часа при темп. 150°C при разрежении 7 мм рт. ст. К сухому динатриевому соединению добавляли 200 мл сухого дибромозтана и, энергично перемешивая, нагревали при темп. 120°C. Реакция считалась законченной по достижении нейтрального pH, для чего требовалось 26—40 час. Непрореагировавший 1,2-дибромозтан отгоняли водяным паром. При охлаждении выпал желтый кристаллический осадок. При перекристаллизации продукта из этилового спирта и обработке осадка 1% раствором NaOH получили 26,5—28 г (61—63%)* белого кристаллического продукта, т. пл. 111,8—112,0°C.

После отгонки 1,2-дибромозтана полученный сырой продукт по данным ТСХ содержал 3—4 компонента, а после указанной очистки содержал только один компонент с $R_f = 0$, который идентифицировался в качестве сложного эфира.

УФ спектр имел максимум при 203 нм ($\epsilon = 7,4 \cdot 10^2$).

ИК спектр содержал характеристичную полосу сложного эфира. (1720 см⁻¹).

ОЦЕНКА РЕЗУЛЬТАТОВ

Из приведенных данных следует, что синтез без выделе-

* Следует отметить, что по данным работы^{5, II}, более высокий выход можно получить, используя в качестве конденсирующего агента NaH. К сожалению, эта методика в наших условиях оказалась неприменимой из-за недоступности NaH.

ния и очистки промежуточного соединения I приводит к сложной смеси продуктов и мало подходит для препаративного получения целевого продукта II.

В то же время вполне пригодной оказалась описанная методика синтеза с промежуточным выделением соединения I, поскольку получается чистый целевой продукт с вполне удовлетворительным выходом более 60%.

ЛИТЕРАТУРА

- I. A.O. Кыргесаар, И.Х. Данилов, В.А. Пальм, Этот сборник, стр. 521
2. J.D. Roberts, W.T. Moreland, J. Amer. Chem. Soc., 75, 637 (1953).
3. H.D. Holtz, L.M. Stock, J. Amer. Chem. Soc., 86, 5183 (1964).
4. P.C. Guha, Ber., 72, 1395 (1939).
5. L.G.Humber, G.Myers, Can.J.Chem., 42, 2 (1964).
6. И.М. Хайс, К. Мацек. Хроматография на бумаге. Изд. иностр. лит., М., 1962, стр. 727.
7. С. Перри, Р. Амос и др. "Практическое руководство по жидкостной хроматографии". Изд. "Мир", М., 1974, стр. 160.
8. H.Lund, I. Bjerrum, Ber., 64, 210 (1931).
9. H.T.Nielsen, W.R.Carpenter, Org.Syn., 45, 25 (1965).
10. И.В. Петрианов, П.Н. Басманов. Сб. Методы получения и анализа веществ особой чистоты, изд. "Наука", М., 1970, стр. 70.
- II. P. Schaefer, J.J. Bloomfield, Org. Reac., 15, 38 (1967).

ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ЗАМЕЩЕННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ БИЦИКЛО [2,2,2] ОКТАНА

3. Влияние условий реакции на абсолютный и относительный выходы диэтиловых эфиров бицикло [2,2,2] октан-1,2- и -1,3-дикарбоновых кислот^{*}.

А.О. Кыргесаар, В.Х. Сиилатс, Ю.А. Рейлян
Тартуский госуниверситет, Лаборатория химической
кинетики и катализа, г. Тарту, Эст. ССР

Поступило

Изучалось влияние температуры и условий реакции на абсолютный и относительный выходы диэтиловых эфиров бицикло [2,2,2] октан-1,2- и -1,3-дикарбоновых кислот. Использовалась методика ГХХ. Уточнены оптимальные условия синтеза.

Возможные пути получения 1-У-2-Х и 1-У-3-Х производных бицикло [2,2,2] октана, где У = COOH или COOR были рассмотрены нами в I.

В литературе имеются лишь некоторые сведения о синтезе производных с Х = CO₂H, CO₂H, Br, SOH, COSH₃ и CN^{3-6, 13}.

В целях получения бицикло [2,2,2] октановых производных чаще всего используется диеновый синтез, с последующим гидрированием аддукта. Для проведения реакции используется нагревание либо в колбе с обратным холодильником^{3-4, 7-9} либо в запаянных ампулах^{5,13} при температурах 100—150°C или выше. Образуется смесь 1,2- и 1,3-изомеров, общий выход ко-

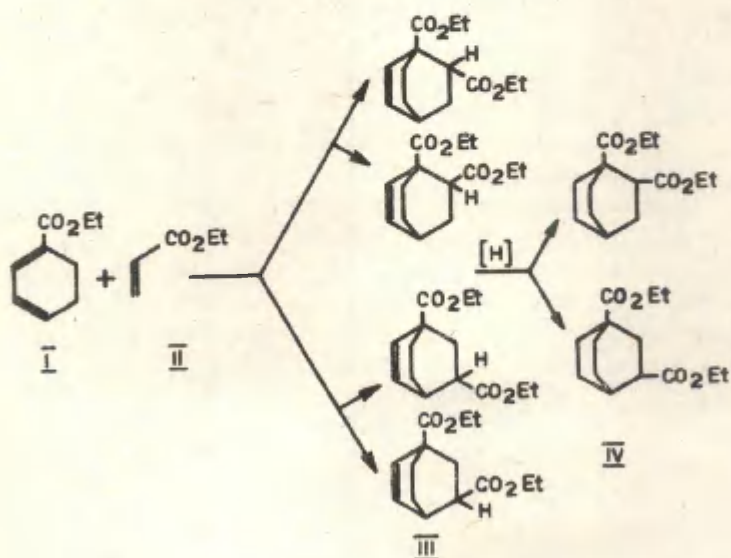
^{*} Сообщение I. и 2. См. I, 2.

торых составляет 50—80%^{7-8,13}. Во всех случаях преимущественно образуется I,2-изомер с некоторой примесью I,3-изомера^{3, 7-8,13}.

Влияние температуры и условий реакции на абсолютный и относительный выходы указанных изомеров подробно не изучалось, хотя в литературе встречаются противоречивые данные относительно продуктов конденсации I-замещенных диенов^{7,10}.

Целью данной работы является уточнение оптимальных условий конденсации и состава смеси I,2- и I,3-изомеров бицикло [2,2,2] октана при $Y=X=CO_2Et$.

Синтез был осуществлен по приведенной из литературы методике согласно схеме³:



Исследовался суммарный выход смеси продуктов (Ш), а также содержание I,2- и I,3- изомеров в смеси (IU), полученной после гидрирования в атмосфере водорода промежуточного продукта (Ш) на PtO_2 (при атмосферном давлении).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Этиловый эфир I.3-пиклогексалиен карбоновой кислоты (I) синтезировали по методу Гроба и Ота^{II}. Темп. кип. 92—94°C (12 мм рт. ст., $n_D^{25} = 1,4978$ (Лит.^{II} темп. кип. 90—92°C (II мм)).

УФ спектр диена регистрировался на спектрофотометре "Hitachi" EPS-3T в этиловом спирте и имел максимум при 292 нм ($E = 8,13 \cdot 10^3$). (Лит.³ $\lambda_{max} = 292$ нм и $\epsilon = 8,26 \cdot 10^3$).

ИК спектр регистрировался в тонком слое между пластинками NaCl на спектрометре "Spectromom" 2000. Были обнаружены максимумы поглощения при 1710 и 1635 cm^{-1} характерные для сопряженной сложноэфирной группы и двойной связи, соответственно.

Этиловый эфир акриловой кислоты (II) марки "чда" сушился над безводным $MgSO_4$ и использовался только в свежеперегнанном виде, т. кип. 99,0—99,5°C /760 мм рт. ст.

Содержание изомеров определялось с использованием ГЛХ, пользуясь хроматографом "Вырухром"А-I, с колонкой 3м x 2 мм, наполненной ХЕ-60 (5%) при температуре 200°C (По литературным данным в аналогичных целях была использована колонка с ДС-550³). Расчет процентного состава смеси производился согласно формуле:

$$\% A = \frac{\text{Площадь пика } A}{\text{Общая площадь пиков}} \cdot 100$$

Площади пиков приравнивались к произведению высоты пика на ее полуширину⁹.

Смесь продуктов 3. и 4. опытов охарактеризована спектром ЯМР- ^{13}C , с использованием спектрометра "Bruker". Внутренним стандартом служил тетраметилсилан и растворите-

лем деутерированный ацетон^{*}.

Полученный спектр показал содержание I,2- и I,3- изомеров в соотношении 3 : I.

Данные о синтезах представлены в табл. I.

Таблица I

Данные о синтезах по приведенной схеме. Методика А — нагревание с обратным холодильником в атмосфере безв. аргона. Методика Б — нагревание в запаянной ампуле в атмосфере безв. аргона. Реакционная смесь занимала 1/3 объема ампулы.

№ опыта	Количество диена (I) и диенофила (II) в г (в молях)	Условия реакции	Темп. кип. °C смеси (III)	Выход (III) %	Отношение I,2- и I,3- изомеров в смеси (IV) ^{**}
ЖЖЖ	5,0 (0,033) (I) 9,8 (0,098) (II)	Нагревание с обратным холодильником, 24 ч. Темп. не указана	110–113° 0,07 мм рт. ст.	50,0	3,8 : I
I.	5,0 (0,033) (I) 9,8 (0,098) (II)	Мет. А, 24 ч. Темп. 115°C	152–155° 4 мм рт.ст.	49,6	4,1 : I
2.	3,7 (0,024) (I) 6,5 (0,065) (II)	Мет. Б, 23 ч. Темп. 115°C	149–150° 3 мм рт.ст.	66,0	4,7 : I
3.	3,5 (0,023) (I) 6,7 (0,067) (II)	Мет. Б, 18 ч. Темп. 140°C	156–160° 5 мм рт.ст.	71,0	3,0 : I
4.	3,0 (0,019) (I) 8,0 (0,08) (II)	Мет. Б, 18 ч. Темп. 140°C	156–160° 5 мм рт.ст.	74,0	3,0 : I
5.	3,0 (0,019) (I) 8,0 (0,08) (II)	Мет. Б, 13 ч. Темп. 155°C	149–152° 3 мм рт.ст.	76,0	2,8 : I

* Авторы выражают свою признательность Т. Пехк (Институт кибернетики АН ЭССР) за снятие указанного спектра.

** Процесс гидрирования смеси (III) протекал с выходом около 85% и темп. кипения получаемой смеси (IV) 149–149,5°C/2 мм рт. ст.

ЖЖЖ Данные из работы³.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Из полученных данных видно, что выход смеси продуктов (III) увеличивается приблизительно на 15% при проведении реакции в запаянной ампуле (ср. опыты I. и 2.). Оптимальная температура синтеза данных соединений равна 140°C. При более высокой температуре (155°C) увеличивается количество осмоленного побочного продукта. В исследуемом интервале температур имеет место слабая зависимость 1,2- и 1,3- изомера от температуры. При более высокой температуре несколько увеличивается относительный выход 1,3-изомера.

Наиболее целесообразно проводить синтез в запаянной ампуле при 140°C.

ЛИТЕРАТУРА

1. А.О. Кыргесаар, И.М. Данилов, В.А. Пальм, Этот сборник, стр. 521
2. А.О. Кыргесаар, Р.Я. Тоомик, Т.Я. Илометс, Этот сборник, стр. 529
3. J. Kazan, F.D.Green, J. Org. Chem., 28, 2965 (1963).
4. P. Scheiner, K.K. Schmigel et al., J. Org. Chem., 28, 2960 (1963).
5. G.L. Buchanan, N.B. Kean, et al., Tetrahedron, 31, 1583 (1973).
6. I. Tabushi, Z. Yoshida et al., Bull. Chem. Soc. Japan, 47 3079 (1974).
7. Е. Зауэр, Успехи химии, 38, 624 (1969).
8. А.С. Онищенко, "Диеновый синтез", М., Изд-во АН СССР, 1963, стр. 343.
9. А. Вассерман, "Реакция Дильса-Альдера", М., "Мир", 1969, стр. 13.
10. П.Ф. Буцкус, Усп. химии, 31, 559 (1962).
11. С.А. Grob, M. Ohta et al., Helv. chim. Acta, 41, 1191 (1958).
12. Г. Мак-Нейр, Э. Бонелли, "Введение в газовую хроматографию", Изд-во "Мир", М., 1970, стр. 133 и 145.

13. Z. Friedl, J. Hapala, O. Exner, Collection Czechoslov.
Chem. Commun., 44, 2928 (1979).

ЯМР ^{13}C соединений $\text{R}_1\text{C}=\text{CR}_2$. Взаимосвязь между величиной химического сдвига углерода C_{sp} и строением групп R_1 и R_2

А.Г.Пройдаков, Б.И.Истомин, Г.А.Калабин, В.И.Донских,
В.М.Полонов

Институт нефте- и углехимического синтеза при Иркутском госуниверситете им.А.А.Жданова, Иркутск, 664033, а/я 1665.

Поступило 15 декабря 1979г.

Проведена статистическая обработка значений $\delta^{13}\text{C}$ sp -углеродов большого ряда замещенных ацетиленов. Показано, что в соединениях $\text{R}_1\text{C}=\text{CR}_2$ заместители R_1 и R_2 влияют на величину химического сдвига атома углерода $^{13}\text{C}_{\text{sp}}$ независимо, а их эффекты удовлетворительно описываются в рамках ППД и принципа ЖЭ и представляют собой линейные комбинации индукционного, стерического и резонансного вкладов.

В спектроскопии ЯМР ^{13}C замещенных бензола было широко распространено представление об аддитивности вкладов заместителей в экранирование ядер ^{13}C ароматического кольца (например, см. 1,2). Однако, в последнее время для различных 1,4-дизамещенных бензола обнаружены значительные отклонения экспериментальных величин химических сдвигов ^{13}C ($\delta^{13}\text{C}$) от значений рассчитанных по аддитивной схеме 3-7, хотя физическая природа такой неаддитивности недостаточно ясна. Нами предполагалось, что для дизамещенных ацетилена $\text{R}_1\text{C}=\text{CR}_2$, являющихся, наряду с 1,4-дизамещенными бензола и транс-1,2-дизамещенными этилена, простейшими дизамещенными ненаошенными соединениями, в которых стерическое взаимодействие заместителей затруднено, может также наблюдаться аналогичная неаддитивность эффектов заместителей R_1 и R_2 на экранирование ядер углерода тройной связи.

Для соединений $\text{R}_1\text{C}=\text{CR}_2$ к настоящему времени накоплен обширный материал по химическим сдвигам ^{13}C , который представлен в Приложении П. Согласно этим данным, значения $\delta^{13}\text{C}$ sp -углеродов в замещенных ацетилена сильно зависят

от природы R_1 и R_2 . При небольших вариациях в строении одной из групп R_1 или R_2 (например, когда R_1 или R_2 - p- и m-замещенные фенильные группы) эта зависимость удовлетворительно описывается соответствующими константами заместителей⁷. Однако более общие зависимости, охватывающие не только широкие вариации природы одной из групп R_1 или R_2 , но и одновременное изменение их строения, неизвестны. Нами предпринята попытка построения таких зависимостей в рамках принципа полилинейности (ППЛ)⁸⁻¹⁰, который успешно использовался для количественного описания влияния одновременного изменения нескольких факторов на разнообразные свойства органических соединений⁹⁻¹⁴. Одним из нас ранее было показано¹⁴, что ППЛ не только удовлетворительно описывает неаддитивный эффект групп R_1 и R_2 на $\delta^{13}C$ кольцевого атома углерода при R_1 в I, 4-R₁-R₂³⁴, но и объясняет наблюдаемое явление изопараметричности^{14,15}, т.е. обращение влияния заместителя R_1 на величину $\delta^{13}C$ при изменении строения группы R_2 .

Обозначив через R_1 заместитель при атоме-детекторе сигнала ^{13}C в соединениях $R_1C \equiv CR_2$, допустим, что формальный брутто-механизм влияния различных групп R_1 (R_2) на величину $\delta^{13}C$ рассматриваемого ядра качественно одинаков и не зависит от природы групп R_2 (R_1). В таком случае, согласно ППЛ, величину $\delta^{13}C$ можно представить в виде

$$\delta(R_1C \equiv CR_2) = a_0 + a_1X_1 + a_2X_2 + a_{12}X_1X_2 \quad (I)$$

где X_1 и X_2 - меры влияния строения R_1 и R_2 , соответственно; $a_0 + a_{12}$ - коэффициенты, причем, $a_{12} \neq 0$ только при неаддитивности эффектов R_1 и R_2 . Коэффициенты уравнения (I) должны удовлетворять условиям⁸⁻¹⁰:

$a_0 = \delta(R_1^0C \equiv CR_2^0)$ и $a_1 = a_2 = 1$, если, в согласии с ППЛ, меры X_1 и X_2 определить как разности

$$X_1 = \delta(R_1C \equiv CR_2^0) - \delta(R_1^0C \equiv CR_2^0) \quad (2)$$

$$X_2 = \delta(R_1^0C \equiv CR_2) - \delta(R_1^0C \equiv CR_2^0) \quad (3)$$

где R_1^0 и R_2^0 - некоторые заместители R_1 и R_2 , выбранные про-

извольно за стандартные. Примем $R_1^0 = R_2^0 = H$, т.к. величины $\delta^{13}C$ известны для большого числа монозамещенных ацетиленов. Вычисленные таким образом X_1 и X_2 для различных заместителей сведены в Приложении I. Корреляция между этими мерами отсутствует, что свидетельствует о различии* в природе эффектов групп R_1 и R_2 на величину $\delta^{13}C$ углеродного атома при R_1 .

Необходимым и достаточным условием соблюдения уравнения (I) является приложимость к $\delta^{13}C$ $R_1C \equiv CR_2$ принципа ЖСЗ: величины $\delta^{13}C$ любых двух рядов соединений $R_1C \equiv CR_2$ с варьируемыми R_1 (или R_2) и закрепленными на различных уровнях группами R_2 (или R_1) должны быть линейно связаны, т.е. для любых R_1 и R_2 , описывающихся уравнением (I), должны соблюдаться, например, такие соотношения

$$\delta^{13}C(R_1C \equiv CR_2)_{R_2 = \text{const}} = A + B \delta^{13}C(R_1C \equiv CH) \quad (4)$$

$$\delta^{13}C(R_1C \equiv CH_2)_{R_1 = \text{const}} = C + D \delta^{13}C(HC \equiv CH_2) \quad (5)$$

Соблюдение соотношений (4) и (5) проверено методом наименьших квадратов для 40 групп R_1 и 38 групп R_2 . Средние значения стандартных отклонений и коэффициентов корреляции ($\bar{s}_1 = 1.33 \pm 0.15$, $\bar{s}_2 = 1.17 \pm 0.14$, $\bar{r}_1 = 0.985 \pm 0.004$ и $\bar{r}_2 = 0.986 \pm 0.004$ при средних объемах выборок $n_1 = 6$ и $n_2 = 7$) найденных регрессий свидетельствуют о хорошей применимости принципа ЖСЗ. При этом коэффициенты B и D оказались практически независимыми от природы групп R_2 и R_1 , соответственно, и не отличались значимо от единицы ($B = 0.992 \pm 0.027$ и $D = 0.978 \pm 0.028$). Примеры соблюдения соотношений (4) и (5) для некоторых групп R_1 и R_2 приведены в табл. I.

Таким образом, зависимость $\delta^{13}C$ в соединениях $R_1C \equiv CR_2$ от строения R_1 и R_2 должна описываться уравнением (I), по крайней мере с той точностью, с которой выполняются соотношения (4) и (5). Согласно табл. 2, величины $\delta^{13}C$ ацетилена и 46 его

* Различаться могут как совокупности элементарных механизмов, по которым осуществляется действие R_1 и R_2 на $\delta^{13}C_{sp}$, так и соотношение между вкладами отдельных механизмов в общих эффектах групп, когда число и тип элементарных взаимодействий одинаковы; см. ниже.

Таблица 1

Результаты корреляции по уравнениям (4) и (5) величин δ для некоторых рядов дизамещенных ацетиленов

заместитель	A(C)	B(D)	n ^a	r ^b	s ^c
R ₁ = CH ₃	0.5±3.1	0.94±0.04	24	0.989	1.15
R ₁ = Ph	4.6±3.2	1.02±0.04	14	0.991	1.36
R ₁ = Si(CH ₃) ₃	16.9±4.3	1.06±0.05	12	0.992	1.06
R ₂ = CH ₃	3.4±1.5	1.06±0.02	23	0.997	1.03
R ₂ = C(OH)(CH ₃) ₂	19.3±1.7	0.97±0.02	14	0.996	1.31
R ₂ = Si(CH ₃) ₃	12.7±2.1	1.05±0.03	14	0.996	1.70

a^a Число точек. b^b Коэффициент корреляции. c^c Стандартное отклонение

дизамещенных с алкильными или электроотрицательными* алифатическими группами R₁ и R₂ действительно хорошо описываются (рег. А.1) этим уравнением. Исключение четырех значимо отклоняющихся точек улучшает качество описания (рег. А.2). Коэффициенты a₀, a₁, a₂ этих регрессий не отличаются значимо от их теоретических значений (72.0 и 1.00 соответственно), хотя оценка для a₂ имеет большую неопределенность. Оценка a₁₂ статистически незначима. Исключение вклада a₁₂X₁X₂ не ухудшает качество описания (рег. В.1 и В.2) при улучшении сходимости оценки a₂. Незначимость коэффициента a₁₂ свидетельствует о независимом влиянии групп R₁ и R₂ на величину $\delta^{13}\text{C}$ в соединениях R₁C=CR₂. Этот вывод подтверждается независимостью оценок коэффициентов В и D уравнений (4) и (5) от природы групп R₂ и R₁ соответственно. Подобная аддитивность наблюдается⁴ также в эффектах групп R₁ и R₂ на $\delta^{13}\text{C}$ кольцевых углеродов в 1,3-дизамещенных бензола, тогда как эффекты групп в 1,4-R₁OR₂ существенно неаддитивны^{3,4,14}. Следует отметить, что регрессии А и В для соотношения (1)

* Заместители типа X₁X₂X₃C(CH₂)_n, X₁X₂HC(CH₂)_n или XCH₂(CH₂)_n, где n = 0, 1, 2, ... и X₁ + X₃ - электроотрицательные заместители типа Cl, Ph, NO₂ и т.п.

Таблица 2

Результаты корреляции по уравнению (I) величин δ
дизамещенных ацетиленов $R_1C \equiv CR_2$

Рег.	a_0^a	a_1	a_2	a_{12}	n^b	R^c	S^d
A.1	71.240 \pm 0.56	1.050 \pm 0.055	0.931 \pm 0.144	0.005 \pm 0.013	47	0.980	0.94
A.2	71.080 \pm 0.419	1.085 \pm 0.042	0.889 \pm 0.108	0.012 \pm 0.010	43 ^e	0.990	0.70
B.1	71.395 \pm 0.388	1.034 \pm 0.034	0.984 \pm 0.048		47	0.980	0.94
B.2	71.523 \pm 0.265	1.024 \pm 0.024	0.975 \pm 0.036		42 ^f	0.990	0.63
C.1	72.342 \pm 0.292	0.955 \pm 0.027	0.941 \pm 0.032	0.006 \pm 0.002	225	0.988	2.25
C.2	72.531 \pm 0.191	0.957 \pm 0.018	0.962 \pm 0.022	0.005 \pm 0.002	195 ^g	0.994	1.49
D.1	72.089 \pm 0.275	0.971 \pm 0.026	1.014 \pm 0.011		225	0.988	2.28
D.2	72.386 \pm 0.183	0.970 \pm 0.018	1.014 \pm 0.009		196 ^h	0.994	1.50

^a Теоретическое значение 72.00. ^b Число точек. ^c Коэффициент множественной корреляции. ^d Стандарт регрессии. ^e Исключены из-за значимых отклонений точки 5-7, 6-7, I5-I5, I5-44.

Исключены значимо отклоняющиеся точки для соединений 5-7, 6-7, I5-I5, I5-44, 5I-44. ^g Исключены из-за значимых отклонений точки для соединений I36-7, I4I-7, I08-3, I4I-5, I27-I0, I5-50, 50-I5, 39-I08, I08-39, 54-39, I36-46, I36-45, I27-46, 54-I4I, I27-57, I05-I05, I05-I27, I07-I27, I28-I27, I35-I28, I28-I35, I4I-I36, I4I-I08, 90-II8, 8I-II8, 88-II8, 94-II8, 84-II8, 8I-I03, I5-I42. ^h Исключены из-за значимых отклонений точки для соединений I36-7, I4I-7, I08-3, I4I-5, I5-50, 50-I5, 39-I08, I08-39, 54-39, I36-46, I36-45, I27-57, I05-I05, I05-I27, I07-I27, I28-I27, I33-I08, I35-I28, I28-I35, I4I-I36, I4I-I08, 90-II8, 8I-II8, 88-II8, 94-II8, 84-II8, 8I-I03, I5-I42. Обозначение соединений соответствует нумерации R в Приложении I; причем, первое число относится к R_1 , а второе - к R_2 .

(табл.2) имеют меньшие стандартные отклонения, чем для соотношений (4) и (5) (табл.1).

Заместители R_1 и R_2 , охваченные регрессиями А и В (табл. 2), неспособны ко всем видам резонансных взаимодействий, кроме гиперконъюгационного, которое, по-видимому, несущественно в основном состоянии органических соединений ^{9,17}. Включение в обработку величин δ^{13C} для 178 других дизамещенных ацетиленов^а группами R_1 и R_2 , способными к резонансному эффектам (COX, OR, SR, ~~OR~~ или $MX_1X_2X_3$, где М - атом Si, Ge, Sn) резко ухудшает точность регрессии (рег. С.1, $s = 2.25$ м.д.). После исключения ряда значимо отклонявшихся точек качество регрессий существенно улучшается (рег. С.2 и D.2). Незначимость a_{12} в уравнении (I) подтверждается близостью показателей S и R регрессий С.2 и D.2 и хорошей сходимостью оценок $a_0 + a_2$ последней регрессии с их теоретическими значениями. Худшие стандарты регрессии С.2 и D.2 по сравнению с А.2 и В.2 могут быть связаны с наличием в расширяющих выборку дизамещенных соединениях дополнительных механизмов влияния заместителей на величину δ^{13C} , отсутствующих в соответствующих монозамещенных и в соединениях, описывавшихся регрессиями А.2 и С.2. Существенными причинами ухудшения качества описания могут быть охватывающие эффекты и неопределенности, связанные с использованием данных разных авторов.

Отсутствие перекрестного члена в уравнении (I) требует соблюдения между величинами δ^{13C} для ди- и соответствующих монозамещенных ацетиленов простого соотношения:

$$\delta(R_1C \equiv CR_2) = a_0 + a_1[\delta(R_1C \equiv CH) + \delta(HC \equiv CR_2)] \quad (6)$$

где a_0 и a_1 должны равняться $-\delta(HC \equiv CH)$ и 1.00. На рис.1 в координатах $(R_1C \equiv CR_2)$ и $(R_1C \equiv CH) + (HC \equiv CR_2)$ построена соответствующая (6) теоретическая зависимость и нанесены экспериментальные точки для 229 соединений (из них 226 дизамещенных). Наблюдается удовлетворительная группировка

^а Монозамещенные соединения, кроме ацетилена, а также его метил- и этилпроизводных, в выборку не включены.

точек вокруг теоретической прямой. Причем, для 185 из 229 точек величина $\Delta = \delta_{\text{эксп.}} - \delta_{\text{выч.}}$ не превышает ± 2 м.д., а из оставшихся 44 точек лишь для 14 $\Delta > \pm 4$ м.д.. Наименьшие отклонения наблюдаются для соединений с алкильными и электроотрицательными алифатическими группами R_1 и R_2 . Отклонения для других соединений не являются систематическими. Можно лишь отметить, что для многих соединений с арильными или α, β -ненасыщенными группами R_1 и/или R_2 $\Delta > 0$, тогда как для многих соединений с $R_1 = \text{MX}_1\text{X}_2\text{X}_3$, где М - атом Si, Ge, Sn характерны отрицательные Δ . Для соединений последнего типа наблюдаются максимальные отклонения. При $R_2 = \text{MX}_1\text{X}_2\text{X}_3$ величины Δ являются небольшими и несистематическими.

В табл.3 введены результаты статистической обработки величин $\delta(R_1\text{C}=\text{CR}_2)$ по уравнению (6) и расширенному уравнению (7)*, учитывающему некоторые вышеописанные признаки заместителей:

$$\delta(R_1\text{C}=\text{CR}_2) = a_0 + a_1 [\delta(R_1\text{C}=\text{CH}) + \delta(\text{HC}=\text{CR}_2)] + a_2 n_{\text{Ar}} + a_3 n_{\alpha} + a_4 n_{\text{M}} \quad (7)$$

где n_{Ar} - число арильных групп R_1 и/или R_2 , n_{α} - число арильных и/или α, β -ненасыщенных групп R_1 и/или R_2 в соединении $R_1\text{C}=\text{CR}_2$ ($n_{\text{Ar}}, n_{\alpha} = 0, 1, 2$) n_{M} - признак наличия заместителя $\text{MX}_1\text{X}_2\text{X}_3$ в положении R_1 ($n_{\text{M}} = 0$ или 1), a_2 и a_3 - дополнительные вклады, связанные с наличием в положении R_1 и/или R_2 арильной системы и/или α, β -ненасыщенной системы, a_4 - дополнительный вклад группы $R_1 = \text{MX}_1\text{X}_2\text{X}_3$ в величину δ . Соответствующая уравнению (6) регрессия (D.1 и D.2 в табл.3) для соединений с неспособными к сопряжению группами R_1 и R_2 имеет хорошие статистические показатели и сходящиеся с теоретическими значениями оценки a_0 и a_1 . Включение соединений с другими группами R_1 и/или R_2 резко ухудшает

* На основании анализа наблюдаемых на рис.1 отклонений принято: 1) что вклады a_2 и a_3 в первом приближении не зависят от положения группы R_1 или R_2 и от природы заместителей в арильной или α, β -ненасыщенной группе, 2) что вклад a_4 не зависит от природы заместителей $\text{X}_1, \text{X}_2, \text{X}_3$ в группе $\text{R} = \text{MX}_1\text{X}_2\text{X}_3$.

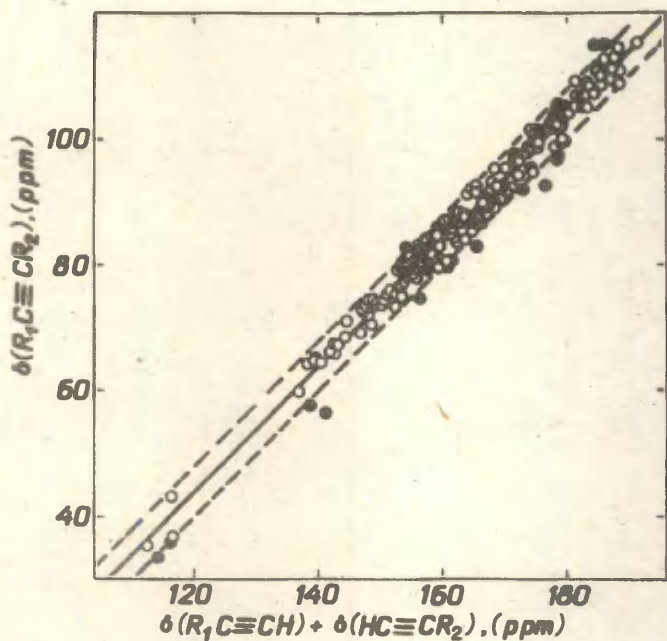


Рис. I. Зависимость между величинами $\delta^{13}\text{C}$ дизамещенных соединений $\text{R}_1\text{C}\equiv\text{CR}_2$ и суммой $\delta(\text{R}_1\text{C}\equiv\text{CH}) + \delta(\text{HC}\equiv\text{CR}_2)$ соответствующих монозамещенных. Пунктирные линии отвечают "коридору" ± 4 м.д. вокруг теоретической прямой, см. текст. Точки \bullet соответствуют отклонениям $\Delta \geq 4$ м.д.

Таблица 3.

соединений $R_1C=CR_2$.

Per.	a ₀	a ₁	a ₂	a ₃	a ₄	n	R	S
E.1	-75.1367 4.718	1.0197 0.031				47 ^b	0.980	0.94
E.2	-74.1347 3.519	1.0137 0.023				42 ^c	0.990	0.64
F.1	-73.5297 1.636	1.0097 0.010				228 ^d	0.988	2.22
F.2	-71.2527 1.173	0.9977 0.007				195 ^e	0.995	1.39
G.1	-73.5647 1.792	1.0117 0.011	-0.3727 0.402		-1.1087 0.411	229 ^f	0.986	2.42
G.2	-75.5647 1.208	1.0217 0.008	0.4757 0.264		-1.3357 0.268	201 ^g	0.994	1.47
H.1	-73.6517 1.796	1.0117 0.011		0.1557 0.361	-0.9957 0.419	229 ^f	0.987	2.42
H.2	-75.4307 1.157	1.0227 0.007		0.9297 0.223	-1.1627 0.260	199 ^h	0.995	1.40
I.1	-73.6107 1.790	1.0117 0.011			-1.0417 0.404	229 ^f	0.986	2.42
I.2	-74.7757 1.219	1.0207 0.008			-1.3767 0.269	206 ⁱ	0.994	1.49
J.1	-66.4447 2.016	0.9657 0.013				144 ^j	0.987	1.73
J.2	-71.3217 1.662	0.9987 0.011				130 ^{jk}	0.992	1.31
K.1	-66.7267 2.045	0.9677 0.013	-0.2777 0.330			144 ^j	0.987	1.73
K.2	-71.4067 1.627	0.9987 0.011	0.5647 0.264			129 ^{jl}	0.993	1.28
L.1	-65.7757 2.067	0.9597 0.014		0.4197 0.304		144 ^j	0.987	1.73
L.2	-69.9617 1.539	0.9867 0.010		1.1217 0.220		129 ^{jm}	0.994	1.19

а α , β и γ имеют то же содержание, что и в табл.2. β Для соединений с неспособными к сопряжению заместителями R_1 и R_2 . γ Исключены из-за значимых отклонений точки для соединений 5-7, 6-7, 15-15, 15-44, 51-44. δ Для всех диза-

женных соединений, кроме I27-I07. ^е После исключения значительно отклоняющихся точек для соединений I36-7, I4I-7, I4I-5, I27-I0, I5-50, 50-I5, I08-39, 54-39, I27-I5, I36-46, I36-45, I27-46, 54-II5, 54-I4I, I05-I05, I05-I27, I07-I27, I27-I08, I28-I27, I35-I08, I35-I28, I28-I35, I4I-I36, I4I-I08, 90-II8, 8I-II8, 94-II8, 84-II8, 8I-I03, 88-II8, I5-I42.

^г Для всех соединений. ^з После исключения значительно отклоняющихся точек I4I-7, I5-50, 50-I5, 39-I08, I08-39, 54-39, I36-46, 96-I05, I05-I05, I05-I27, I27-I07, I07-I27, I28-I27, I35-I28, I28-I35, I4I-I36, I4I-I08, 90-II8, 8I-II8, 88-II8, 94-II8, 84-II8, 8I-I03, I5-I42. ^н Исключены из-за значимых отклонений точки I35-I08, 54-II5, I00-I05, а также точки, что и в случае G.2. ¹ Исключены из-за значимых отклонений точки I4I-7, 39-I08, I08-39, 54-39, I05-I05, I05-I27, I35-I28, I4I-I36, I4I-I08, 8I-II8, 88-II8, 84-II8, 8I-I03, I5-I42. ^д Для всех соединений без заместителей $MX_I X_2 X_3$, где M - Si, Ge, Sn. ^к Исключены из-за значимых отклонений точки для соединений I5-I5, I08-39, 54-39, 54-II5, 96-I05, I05-I05, 90-II8, 8I-II8, 88-II8, 94-II8, 84-II8, 8I-I03, I50-8I, I5-I42. ¹ Исключены те же точки, что и в случае J.2, а также точка для соединения I00-I05.

^и После исключения значительно отклоняющихся точек для соединений I08-3, I08-39, 54-39, 54-II5, 96-I05, I00-I05, I05-I05, 90-II8, 8I-II8, 88-II8, 94-II8, 84-II8, 8I-I03, I50-8I, I5-I42. Обозначение соединений то же, что и в табл.2.

качество описания (рег. F.I), но после исключения ряда значительно отклоняющихся точек точность регрессии увеличивается (рег. F.2). Оценки a_0 и a_I регрессии F.2 также хорошо соответствуют их теоретическим значениям. Дальнейшее улучшение качества описания путем исключения незначительно, но значительно отклоняющихся точек лишено смысла, т.к. точность соблюдения принципа ЛЭ для $\delta(R_I C \equiv CR_2)$ не превышает ± 1.3 м.д. (см. выше, $\bar{a}_1 = 1.3 \pm 0.2$). Это же замечание относится ко всем другим регрессиям таблицы 3. Включение в урав-

ними (6) вкладов $a_{2\text{Ar}}$ и $a_{4\text{H}}$ не дает значительного улучшения качества описания (рег. G.1 и G.2) при незначимости a_2 . Включение вкладов $a_{3\text{H}}$ и $a_{4\text{H}}$ или только $a_{4\text{H}}$ также не дает значительного эффекта при значимых оценках a_3 и a_4 . Кроме того, в регрессиях G.2, H.2, I.2 наблюдается некоторая смещенность оценки a_0 при хорошей сходимости оценок a_1 . Исключение из выборки данных для всех соединений с $R_1 = \text{MX}_1\text{X}_2\text{X}_3$, где $\text{M} = \text{Si, Ge, Sn}$, приводит к хорошей корреляции по уравнению (6) (рег. J.2). Включение вкладов $a_{2\text{Ar}}$ или $a_{3\text{H}}$ также не дает большого эффекта; кроме того оценка a_2 незначима. Таким образом, в рамках анализируемых экспериментальных данных уточнение модели (6) не имеет смысла. Рассеяние точек вокруг теоретической прямой на рис. I, по-видимому, связано с разнородностью использованных данных и может быть обусловлено сольватационными, концентрационными и другими чисто спектроскопическими эффектами, такими, например, как использование различных внутренних эталонов и растворителей, т.е. не имеет прямого отношения к электронному влиянию групп R_1 и/или R_2 на величину $\delta^{13\text{C}}$. Возможно поэтому большинство из наблюдаемых отклонений, а следовательно, и связанные с ними вклады a_2 , a_3 и a_4 в соответствующих уравнении (7) регрессиях в действительности являются артефактами.

Заместители R_1 и R_2 влияют на величину δ одновременно по нескольким механизмам. Хорошее соблюдение соотношений (I), (6) и особенно (4) и (5) свидетельствует ^{9,16} о приближенном постоянстве соотношений вкладов этих механизмов в общих эффектах групп R_1 и R_2 на величину $\delta^{13\text{C}}$, мерами которых являются величины χ_1 и χ_2 . Анализ этих мер для наиболее представительной группы из 47 алкильных, электроотрицательных алифатических, арильных заместителей и H показал, что они действительно могут быть представлены, в первом приближении, в виде линейной комбинации индукционного (a_1^b), стерического ($a_2^{\alpha\text{H}}$) и резонансного ($a_{3\text{Ar}}$) эффектов заместителей (табл. 4):

$$\chi = a_0 + a_1^b + a_2^{\alpha\text{H}} + a_{3\text{Ar}} \quad (8)$$

Таблица 4
Результаты регрессионного анализа в соответствии
с уравнением (8) мер X_1 и X_2 для
различных заместителей^a

Per.	X	a_0	a_1	a_2	a_3	n	R	S
И.1	X_1	18.778 \pm 0.519	-4.286 \pm 0.470	-3.888 \pm 0.258		34	0.949	1.206 ^b
И.2		19.361 \pm 0.353	-4.928 \pm 0.323	-4.032 \pm 0.171		30	0.981	0.771 ^{b,c}
И.1		18.741 \pm 0.442	-4.230 \pm 0.388	-3.884 \pm 0.233	-4.816 \pm 0.471	46	0.949	1.045 ^d
И.2		19.196 \pm 0.264	-4.978 \pm 0.227	-3.928 \pm 0.132	-4.747 \pm 0.263	39	0.986	0.557 ^{d,e}
О.1	X_2	-2.991 \pm 0.882	5.058 \pm 0.800	0.732 \pm 0.438		35	0.754	2.049 ^{b,f}
О.2		-3.976 \pm 0.411	7.077 \pm 0.427	0.719 \pm 0.212		27	0.961	0.802 ^{b,f,g}
Р.1		-3.288 \pm 0.775	5.418 \pm 0.680	0.755 \pm 0.391	4.979 \pm 0.825	46	0.862	1.853 ^{d,f}
Р.2		-4.111 \pm 0.366	7.331 \pm 0.360	0.717 \pm 0.194	4.524 \pm 0.390	39	0.977	0.786 ^{d,f,g}

^a n, R и S имеют то же содержание, что и в табл.2. Константы b^* винильных и электроотрицательных алифатических групп взяты из 25,26 или вычислены с использованием $Z_C^* = 0.36$. Для арильных групп константы b^* вычислены в соответствии с уравнением, выведенном в работе 18. ^b Для алкильных и электроотрицательных алифатических групп, без учета точки для заместителя Н. ^c После исключения значимо отклонявшихся точек для заместителей I3, I5, 44, 80. ^d Для алкильных, электроотрицательных алифатических и арильных заместителей без включения точки для заместителя Н. ^e После исключения значимо отклонявшихся точек для групп I0, I2, I3, I5, 38, 44, 80. ^f Включена точка для заместителя Н. ^g После исключения точек для групп 2, 25, 29, 34, 4I, 44, 80, имеющих значимые отклонения. Обозначение групп соответствует нумерации R в Приложении I.

где b^* - индукционная константа R, n_H^α = число H - атомов при α -атоме C_{sp^3} заместителя ($n_H^\alpha = 0, 1, 2, 3$), $n_{Ar} = 1$, когда R - арильная группа, и равно 0 во всех других случаях; a_1 - чувствительность X к индукционному эффекту заместителя, a_2 - чувствительность к влиянию степени разветвленности заместителя и a_3 - резонансный вклад арильной группы в X, принятый по аналогии с ¹⁸ независимым от природы заместителя в кольцо. Вклад $a_2 n_H^\alpha$, совпадающий по форме с гиперконъюгационным членом в расширенном уравнении Тафта ¹⁹, отражает, как показано ^{13, 20} при анализе энтальпий образования органических соединений, 1,3-несвязанные (стерические) взаимодействия. Соответствующие уравнению (8) регрессии (рег. N.2 и P.2) для X_1 и X_2 имеют удовлетворительное качество после исключения ряда значимо отклоняющихся точек: точность описания ($S\% = S/\Delta$, где S - стандарт регрессии и Δ - интервал изменения коррелируемой величины) составляет 3.9 и 5.2% для X_1 и X_2 соответственно. Все вклады в этих регрессиях имеют высокую значимость и исключение любого из них резко ухудшает коэффициент корреляции и стандарт регрессии. Включение в уравнение (8) дополнительного вклада пропорционального стерическим константам E_s групп R_1 или R_2 , приводит к его незначимости. Из табл.4 очевидно, что уравнения регрессий M.2 и O.2, полученные обработкой данных только для алкильных и электроотрицательных алифатических групп, являются частными случаями более общих регрессий N.2 и P.2 и хорошо сходятся с ними по оценкам коэффициентов $a_0 + a_2$.

Из сравнения регрессий табл.4 следует вывод о противоположном влиянии индукционного, стерического и резонансного эффектов групп R_1 и R_2 на величину δ^{13C} . Регрессии существенно различаются также по абсолютным величинам коэффициентов a_0 , a_1 и a_2 при близости абсолютных значений резонансных вкладов арильных групп. Этими различиями объясняется отсутствие корреляции между эффектами групп R_1 и R_2 на величину δ^{13C} , т.е. суммарные эффекты групп R_1 и R_2 на величину δ^{13C} являются различными линей-

ными комбинациями одних и тех же более элементарных эффектов. Следует особо отметить, что регрессии для X_2 хорошо описывают точку для заместителя Н, тогда как регрессии для X_1 этот заместитель не описывают ($\Delta_H = X_{I, \text{выч.}} - X_{I, \text{экоп.}}$ 16м.д.!!). Аналогичное выпадение заместителя Н из общих закономерностей наблюдается в константах заместителей φ ²⁰, использованных при описании энтальпий образования органических соединений, и в стерических константах $E_s(E_s^\circ)$ ²¹.

Таким образом, в соединениях $R_1C=CR_2$ заместители R_1 и R_2 влияют на величину химического сдвига $^{13}C_{sp}$ независимо, а их эффекты удовлетворительно описываются в рамках ППД и представляют собой линейные комбинации индукционного, стерического и резонансного вкладов. Многие из полученных выше регрессионных уравнений могут быть использованы в утилитарных целях. Анализ совокупностей более согласованных экспериментальных данных несомненно позволит уточнить математическую форму, точность и границы применимости найденных соотношений. Все приведенные зависимости рассчитаны на ЭЦВМ "ОДРА-1304" ВЦ ИГУ по программам многомерного регрессионного анализа, основанным на алгоритмах Дрейпера и Смита²² с некоторыми нашими модификациями.^{23,24}

Приложение I

Меры χ_1 и χ_2 для различных заместителей.^a

	R	χ_1	χ_2		R	χ_1	χ_2
1	H	0	0	32	$H_2C=CHCH(OH)$	10.8	2.6
2	Me	7.3	-5.0	33	$PhCH=CHCH(OH)-t$	10.9	2.7
3	Et	13.0	-4.7	34	$(Bto)_2CH(OH)$	7.2	1.5
4	Pr	11.6	-3.8	35	$MeCH=CHCH(OH)-t$	11.6	2.0
5	Bu	12.0	-3.4	36	$Ph_2CHCH(OH)$	11.4	3.1
6	Am	12.1	-3.4	37	tBu	20.1	-5.0
7	Hex	13.2	-1.8	38	Ph_3C	17.6	1.3
8	$C_{10}H_{21}$	12.7	-3.2	39	$Me_2C(OH)$	16.8	-1.8
9	$C_{11}H_{23}$	12.4	-3.9	40	$Et(Me)C(OH)$	15.7	-0.7
10	$HOCH_2CH_2$	8.7	-1.5	41	$Ph(Me)C(OH)$	16.9	-1.0
11	$CCl_2=CHOCH_2CH_2$	7.8	-1.1	42	$H_2C=CH(Me)C(OH)$	14.6	1.4
12	$ClCH_2$	7.6	3.6	43	Ph_3SiCH_2	-2.6	15.2
13	$BrCH_2$	9.1	5.1	44	Me_2NCH_2	6.8	1.7
14	$PhCH_2$	10.4	-0.8	45	$(CH_2)_5NCH_2$	8.3	2.3
15	$HOCH_2$	11.2	3.1	46	$O(CH_2)_4NCH_2$	8.0	3.0
16	$MeOCH_2$	8.2	3.0	47	$(HC=CCH_2)_2NCH_2$	6.8	2.4
17	$CCl_2=CHOCH_2$	5.7	5.3	48	$Cl(CH_2)_5NHCH_2$	1.6	9.6
18	$PhOCH_2$	6.6	3.2	49	$ClEt_2NHCH_2$	1.3	9.3
19	$pMeO\phi OCH_2$	7.2	3.0	50	$I(CH_2)_5N(Me)CH_2$	5.3	17.1
20	$pMe\phi OCH_2$	7.4	3.1	51	$(CH_2)_5C(OH)$	15.8	0.2
21	$pF\phi OCH_2$	7.0	3.6	52	$(CH_2)_5C(OCOCH_3)$	11.6	2.3
22	$pBr\phi OCH_2$	6.6	3.8	53	$(CH_2)_4C(OCOCH_3)$	12.3	1.2
23	$pI\phi OCH_2$	6.3	4.1	54	$CH_2=CH$	8.1	6.8
24	$pHC=CCH_2\phi OCH_2$	8.0	4.8	55	$MeCH=CH-c$	8.3	10.1
25	$pNO_2\phi OCH_2$	6.4	6.0	56	$MeCH=CH-t$	10.5	3.8
26	$oNO_2\phi OCH_2$	7.1	6.2	57	$EtCH=CH-c$	8.4	9.2
27	$EtCH(OH)$	12.9	0.9	58	$EtCH=CH-t$	10.5	3.7
28	$PhCH(OH)$	11.6	2.9	59	$PrCH=CH-c$	8.5	9.3
29	$HC=CHCH(OH)$	8.4	0.9	60	$PrCH=CH-t$	10.6	3.7
30	$MeCH(OH)$	13.8	0.0	61	$MeOCH=CH-c$	6.8	8.6
31	$iPrCH(OH)$	11.7	1.5	62	$EtOCH=CH-c$	6.9	8.4

	R	X ₁	X ₂		R	X ₁	X ₂
63	PrOCH=CH-c	6.7	8.1	98	pF ₃ CØ	10.1	7.5
64	BuOCH=CH-c	6.8	8.0	99	pN=CØ	9.8	9.1
65	iBuOCH=CH-c	6.8	8.2	100	pNO ₂ Ø	9.6	9.7
66	sBuOCH=CH-c	6.9	8.0	101	mHC=CØ	10.5	6.9
67	iPrOCH=CH-c	6.9	8.2	102	o,o,pMe ₃ Ø	8.1	11.3
68	tBuOCH=CH-c	7.0	7.6	103	H=C	-14.8	3.0
69	tBuOCH=CH-t	8.8	3.5	104	iPrC(O)	8.9	8.0
70	MeSCH=CH-c	8.3	13.2	105	PhC(O)	8.5	10.2
71	EtSCH=CH-c	8.3	12.9	106	MeOOC	12.8	+3.9
72	EtSCH=CH-t	10.1	5.1	107	BtOOC	3.9	-9.4
73	PrSCH=CH-c	8.3	12.9	108	BtO	17.6	-48.6
74	PrSCH=CH-t	10.1	4.9	109	PhO	12.3	-38.3
75	BuSCH=CH-c	8.3	12.8	110	pMeOØØ	13.5	-39.0
76	iBuSCH=CH-c	8.3	12.8	111	pMeØØ	12.6	-38.9
77	iPrSCH=CH-c	8.3	12.7	112	pClØØ	11.8	-37.9
78	tBuSCH=CH-c	8.3	12.5	113	pNO ₂ ØØ	10.6	-36.1
79	tBuSCH=CH-t	10.1	5.2	114	oMeØØ	12.6	-38.4
80	C ₆ H ₁₁	13.5	2.5	115	BtS	0.8	9.6
81	Ph	11.5	5.1	116	Ph ₂ P(O)	5.9	23.3
82	pNH ₂ Ø	12.2	2.8	117	(Me ₂ N) ₂ P(O)	4.4	19.3
83	pMe ₂ NØ	12.5	2.8	118	(BtO) ₂ P(O)	1.9	20.2
84	pMeOØ	11.5	3.7	119	Bu ₂ P(O)	10.6	21.8
85	pMe ₃ CØ	11.6	4.4	120	Bt ₂ P(O)	9.2	21.6
86	pMe ₂ CHØ	12.0	4.9	121	sBu ₂ P	11.4	20.9
87	pEtØ	11.9	4.8	122	Ph ₂ P	10.0	24.3
88	pMeØ	11.6	4.4	123	(Me ₂ N) ₂ P	11.7	20.5
89	pPhOØ	11.1	4.4	124	(BtO) ₂ P	13.0	19.8
90	pFØ	10.4	4.8	125	Ph ₂ N(C=CH)P	8.1	24.2
91	pMeSØ	11.3	5.1	126	(HC=C) ₂ P	4.2	26.2
92	pMe ₃ SiØ	11.6	5.4	127	Me ₃ Si	17.3	21.7
93	pCH ₂ =CHØ	11.4	5.6	128	Et ₃ Si	14.8	23.6
94	pClØ	10.4	6.0	129	Ph ₃ Si	12.7	25.6
95	pPhØ	11.4	5.6	130	Cl ₃ Si	9.5	24.7
96	pBrØ	10.4	6.2	131	Ph ₂ Si(C=CH)	11.4	26.0
97	pHC=CØ	10.9	6.8	132	Me ₂ Si(C=CH)	14.4	23.4

	R	X ₁	X ₂		R	X ₁	X ₂
133	(pMeO) ₂ Si(C≡CH)	12.0	25.7	143	Ph ₃ Sn	12.6	25.5
134	(pMeO) ₂ Si(C≡CH)	12.2	25.6	144	Ph ₃ Pb	26.6	26.2
135	Me ₃ Ge	17.1	20.3	145	MeOOC ₅ H ₁₀	12.4	-3.6
136	Et ₃ Ge	14.4	21.6	146	MeOOC ₈ H ₁₆	12.6	-3.8
137	Bu ₃ Ge	14.2	20.9	147	MeOOC ₉ H ₁₈	12.7	-3.8
138	Ph ₃ Ge	12.9	24.6	148	HC≡C	-3.8	-7.6
139	Ph ₂ Ge(C≡CH)	10.5	23.9	149	MeC≡C	-3.0	-8.0
140	(C ₆ F ₅) ₂ Ge(C≡CH)	6.1	25.1	150	HOCH ₂ C≡C	-4.5	-3.4
141	Et ₃ Sn	14.8	25.6	151	Me ₂ C(OH)C≡C	-4.2	-2.7
142	PhC≡C	-3.6	-1.1				

^a Величины X₁ и X₂ вычислены по уравнениям (2) и (3) на основе данных Приложения П.

Химические сдвиги $^{13}\text{C}_{\text{сп}}$ (м.д. от ТМС) замещенных ацетиленов $\text{R}_1\text{-C}\equiv\text{C-R}_2$

R_1	$\text{C} \equiv \text{C}$	R_2	лит.	R_1	$\text{C} \equiv \text{C}$	R_2	лит.
H	71.95	H	a	pBr $\text{C}\equiv\text{C-OCH}_2$	78.56	H	1
Me	79.26	H	a	pI $\text{C}\equiv\text{C-OCH}_2$	78.26	H	1
Et	85.0	H	b	pHC $\equiv\text{C-CH}_2\text{OCH}_2$	79.96	H	1
Pr	83.6	H	o	pNO $\text{C}\equiv\text{C-OCH}_2$	78.38	H	1
Bu	84.0	H	d	oNO $\text{C}\equiv\text{C-OCH}_2$	79.13	H	h
Am	84.1	H	d	EtCH(OH)	84.9	H	g
Hex	85.2	H	d	PhCH(OH)	83.6	H	g
$\text{C}_{10}\text{H}_{21}$	84.7	H	e	HC $\equiv\text{C-CH(OH)}$	80.4	H	g
$\text{C}_{11}\text{H}_{23}$	84.4	H	f	MeCH(OH)	85.8	H	g
HOCH_2CH_2	80.7	H	g	1PrCH(OH)	83.7	H	g
$\text{CCl}_2=\text{CHOCH}_2\text{CH}_2$	79.79	H	h	$\text{H}_2\text{C}=\text{CHOH(OH)}$	82.8	H	g
ClCH_2	79.6	H	1	PhCH=CHCH(OH)-t	82.9	H	g
BrCH $_2$	81.1	H	1	(EtO) $_2\text{CH}$	79.2	H	g
PhCH $_2$	82.41	H	j	MeCH=CHC(OH)-t	83.6	H	g
HOCH $_2$	83.2	H	1	Ph $_2\text{CHCH(OH)}$	83.4	H	g
MeOCH $_2$	80.20	H	k	tBu	92.14	H	m
$\text{CCl}_2=\text{CHOCH}_2$	77.67	H	h	Ph $_3\text{C}$	89.56	H	j
PhOCH $_2$	78.63	H	1	Me $_2\text{C(OH)}$	70.2	H	g
pMeO $\text{C}\equiv\text{C-OCH}_2$	79.25	H	1	Et(Me) C(OH)	87.7	H	g
pMe $\text{C}\equiv\text{C-OCH}_2$	79.44	H	1	Ph(Me) C(OH)	73.1	H	g
p $\text{C}\equiv\text{C-OCH}_2$	75.02	H	1	$\text{H}_2\text{C}=\text{OH(Me)C(OH)}$	73.4	H	n

R_1	$-$	C	m	Q	$-$	R_2	INT.	R_1	$-$	C	m	Q	$-$	R_2	INT.
pMe \emptyset		83.62		76.36		H	r	PhO		84.34		33.64		H	x
pPhO \emptyset		83.12		76.41		H	r	pMeO $\emptyset\emptyset$		85.46		33.00		H	x
pF \emptyset		82.43		76.82		H	r	pMe \emptyset		84.61		33.09		H	x
pMeS \emptyset		83.28		77.07		H ₁	r	pCl \emptyset		83.78		34.10		H	x
pMe ₃ Si \emptyset		83.63		77.37		H	r	pNO ₂ \emptyset		82.64		35.93		H	x
pCH ₂ =CH \emptyset		83.43		77.62		H	r	OMe \emptyset		84.62		33.60		H	x
pCl \emptyset		82.36		78.03		H	r	EtS		72.8		81.6		H	u
pPh \emptyset		83.43		77.62		H	r	Ph ₂ P(O)		77.9		95.3		H	y
pBr \emptyset		82.38		78.21		H	r	(Me ₂ N) ₂ P(O)		76.4		91.3		H	y
pHO=CO \emptyset		82.92		78.85		H	r	(EtO) ₂ P(O)		73.9		92.2		H	y
pF ₃ CO \emptyset		82.08		79.49		H	r	Bu ₂ P(O)		82.6		93.8		H	w
pN=CO \emptyset		81.83		81.08		H	r	Et ₂ P(O)		81.2		93.6		H	u
pNO ₂ \emptyset		81.59		81.74		H	r	sBu ₂ P		83.4		92.9		H	u
mHC=CO \emptyset		82.5		78.9		H	t	Ph ₂ P		82.0		96.3		H	y
o,o,pMe ₃ \emptyset		80.1		83.3		H	u	(Me ₂ N) ₂ P		83.7		92.5		H	y
N=CN		57.16		74.98		H	h	(EtO) ₂ P		85.0		91.8		H	y
iPrC(O)		80.87		80.00		H	v	Ph ₂ NP(C=CH)		80.1		96.2		H	y
PhC(O)		80.52		82.16		H	v	(HC=O) ₂ P		76.2		98.2		H	u
MeOOC		84.75		68.10		H	w	Me ₃ Si		89.28		93.71		H	m
EtOOC		75.09		75.38		H	h	Et ₃ Si		86.77		95.59		H	m
MeOOCCH ₅ H ₁₀		84.35		68.40		H	w	Ph ₃ Si		85.47		98.46		H	j
MeOOCCH ₇ H ₁₄		84.60		68.25		H	w	Ol ₃ Si		81.46		96.66		H	h
EtO		89.6		23.4		H	u	Ph ₂ Si(C=CH)		83.45		98.01		H	j

R ₁	- C ≡ C -	R ₂	JNT	H ₁	- C ≡ C -	R ₂	JNT
(pMePh) ₂ Si(C≡CH)	83.97	97.68	H	J	Me	79.3	C ₁₀ H ₂₁
(pMeOPh) ₂ Si(C≡CH)	84.17	97.55	H	J	Et	30.5	Et
Me ₂ Si(C≡CH)	86.38	95.41	H	J	Et	78.9	Pr
Me ₃ Ge	89.13	92.27	H	m	Et	84.9	iPr
Et ₃ Ge	86.39	93.60	H	m	Et	80.9	Bu
Bu ₃ Ge	86.2	92.9	H	u	Et	78.0	sBu
Ph ₃ Ge	84.88	96.64	H	J	Et	87.8	tBu
Ph ₂ Ge(C≡CH)	82.48	95.93	H	J	Et	77.4	iBu
(C ₆ F ₅) ₂ Ge(C≡CH)	76.06	97.10	H	J	Et	81.7	C ₈ H ₁₇
Me ₃ Sn	89.25	97.30	H	bb	Et	81.5	C ₉ H ₁₉
Et ₃ Sn	86.75	97.58	H	m	Pr	80.2	Pr
Ph ₃ Sn	84.60	97.54	H	z	Pr	80.0	Hep
Ph ₃ Pb	98.61	98.21	H	z	Pr	80.2	C ₈ H ₁₇
FeOCC ₈ H ₁₆	84.70	68.15	H	w	iPr	84.6	iPr
Me	73.9	73.5	Me	b	iPr	87.6	tBu
Me	74.2	80.3	Et	aa	Bu	80.0	Hex
Me	74.9	78.7	Pr	aa	Bu	80.0	Hep
Me	74.1	84.6	iPr	aa	tBu	86.8	tBu
Me	75.4	78.8	Bu	e	Am	80.5	Am
Me	75.6	77.8	sBu	aa	Am	80.1	Hex
Me	73.3	87.6	tBu	aa	Me	81.6	CH ₂ OH
Me	76.0	79.7	Am	e	Me	84.4	C(OH)Me ₂
Me	75.3	79.1	C ₉ H ₁₉	e	Me	80.4	Ph

R ₁	-	C	==	C	-	R ₂	-	C	==	C	-	R ₂	INT	INT
Me		84.7		80.2		OMep		cc		Pr		80.43		h
Me		85.6		80.8		OMep		cc		Bu		79.45		w
Me		87.7		79.6		OMep		cc		Bu		56.7		dd
Me		88.2		79.4		OMep		cc		Bu		38.4		dd
Me		28.2		88.6		OMe		u		Bu		-3.3		dd
Me		105.8		75.2		P(O)Cl ₂		y		Bu		83.1		dd
Me		105.2		74.3		P(O)Ph ₂		y		Bu		68.3		dd
Me		98.4		72.8		P(O)(NMe ₂) ₂		y		Bu		81.55		v
Me		98.1		71.2		P(O)(OEt) ₂		y		Bu		81.18		v
Me		101.3		75.4		P(O)(C=OMe) ₂		y		Bu		81.49		v
Me		105.7		75.5		PPh ₂		y		Bu		80.13		v
Me		101.4		78.7		P(NMe ₂) ₂		y		Bu		80.01		v
Me		102.8		71.3		P(C=OMe) ₂		y		Bu		81.14		m
Me		101.6		80.8		P(OEt) ₂		y		Bu		81.4		bb
Me		100.69		82.72		GeMe ₃		h		Bu		79.73		m
Me		102.29		79.77		GeEt ₃		h		Am		78.75		w
Me		105.76		81.55		SnMe ₃		bb		Hex		78.10		w
Me		75.40		79.30		C ₇ H ₁₄ COOMe		w		Hex		80.37		m
Et		35.7		87.8		OEt		u		Hex		76.80		h
Et		92.4		67.0		SMe		u		Hex		79.79		m
Et		112.37		81.32		SnMe ₃		bb		Hep		71.35		w
Et		81.80		79.40		C ₆ H ₁₂ COOMe		w		C ₈ H ₁₇		72.95		w
Pr		80.35		80.00		C ₅ H ₁₀ COOMe		w		HOCH ₂		83.7		s

R_1	R_2	ΔE	R_1	R_2	ΔE	R_1	R_2	ΔE
$CH_2=CH$	80.95	92.35	Ph	BBu	107.32	47.95	TeOPp	h
$CH_2=CH$	72.57	97.35	Ph	SiMe	106.94	91.22	SiEt ₃	m
$CH_2=CH$	71.15	98.82	Ph	SeEt	106.46	91.03	GeEt ₃	m
$CH_2=CH$	71.67	98.84	Ph	SePr	110.57	91.73	SnEt ₃	m
$CH_2=CH$	49.48	109.66	Ph	TeMe	107.62	84.38	GeCl ₃	h
$CH_2=CH$	46.14	110.78	Ph	TeEt	89.67	88.70	C(O)Me	v
$CH_2=CH$	92.04	105.24	Ph	SiEt ₃	90.09	88.06	C(O)Et	v
$CH_2=CH$	92.14	104.66	Ph	GeEt ₃	89.81	88.28	C(O)Pr	v
$CH_2=CH$	92.66	109.07	Ph	SnEt ₃	90.93	87.20	C(O)Pri	v
MeCH=CHO	100.0	103.0	Ph	SiMe ₃	91.66	87.15	C(O)Ph	v
MeCH=CHt	92.2	104.0	Ph	SiMe ₃	90.62	87.50	C(O)OMeP	v
EtCH=CHO	99.4	101.9	Ph	SiMe ₃	92.54	87.02	C(O)OPr	v
EtCH=CHt	92.4	104.2	Ph	SiMe ₃	96.07	86.22	C(O)OPh	h
PrCH=CHO	98.3	102.2	Ph	SiMe ₃	90.68	89.65	C(O)OMe	h
PrCH=CHt	92.4	104.2	Ph	SiMe ₃	91.35	87.46	C(O)OMe ₂ m,p	h
CH ₂ =CH	68.6	69.2	Ph	Cl	92.94	86.86	C(O)Ph	v
Ph	72.36	98.33	Ph	SeMe	92.22	87.03	C(O)Ph	v
Ph	70.09	103.09	Ph	SePh	89.98	88.08	C(O)Ph	v
Ph	71.04	102.87	Ph	SeOMeP	89.47	89.24	C(O)Ph	v
Ph	69.44	103.90	Ph	SeOPr	92.88	86.49	C(O)OMeP	h
Ph	69.75	103.57	Ph	SeOClp	90.30	88.40	C(O)OMeP	h
Ph	46.80	109.50	Ph	TeOMeP	92.23	86.10	C(O)OMe ₂ m,p	h
Ph	46.96	108.06	Ph	TeOClp	86.06	86.06	C(O)Ph	h

R ₁	-	C	EW	C	-	R ₂	INT.	R ₁	-	C	EW	C	-	R ₂	INT.
Me ₃ Si		86.89	108.81		CH(OH)Me	h	MeSe	h	MeSe	66.32	66.32			MeSe	11
Me ₃ Si		96.13	94.56		COOH	gg	MeSe	gg	MeSe	79.16	79.16			MeSe	11
Me ₃ Si		101.34	102.59		C(O)H	gg	(EtO) ₂ P(O)	gg	(EtO) ₂ P(O)	78.89	97.69			OP-P	k
Me ₃ Si		95.43	102.86		C(O)Me	gg	(EtO) ₂ P(O)	gg	(EtO) ₂ P(O)	79.20	99.47			Ph	k
Me ₃ Si		102.07	96.63		C(O)O ₁	gg	(EtO) ₂ P(O)	gg	(EtO) ₂ P(O)	77.98	99.36			OMe-P	k
Me ₃ Si		99.18	101.23		C(O)Ph	gg	(EtO) ₂ P(O)	gg	(EtO) ₂ P(O)	79.62	97.39			OC ₁ -P	k
Me ₃ Si		97.70	100.12		C(O)CH=CH ₂	gg	(EtO) ₂ P(O)	gg	(EtO) ₂ P(O)	77.32	99.66			OMe-P	k
Me ₃ Si		91.97	95.63		COOEt	gg	MeO	gg	MeO	63.17	83.20			Ph	b
Me ₃ Si		36.68	109.46		OBt	h	(EtO) ₂ P(O)	h	(EtO) ₂ P(O)	96.58	115.21			SnMe ₃	bb
Me ₃ Si		110.61	114.94		SiEt ₃	h	SnEt ₃	h	SnEt ₃	114.41	114.41			SnEt ₃	b
Me ₃ Si		113.02	113.02		SiMe ₃	h	Me ₃ Sn	h	Me ₃ Sn	112.11	114.37			GeEt ₃	bb
Et ₃ Si		112.36	112.36		SiEt ₃	h	Me ₃ Sn	h	Me ₃ Sn	114.40	115.08			SiEt ₃	bb
Et ₃ Si		98.08	96.09		SEt	h	Me ₃ Sn	h	Me ₃ Sn	115.36	115.36			SnMe ₃	bb
Me ₃ Ge		35.93	108.20		OBt	h	Me ₃ Sn	h	Me ₃ Sn	110.55	117.29			GeMe ₃	bb
Me ₃ Ge		108.66	114.84		SiEt ₃	h	Me ₃ Sn	h	Me ₃ Sn	113.03	117.78			SiMe ₃	bb
Et ₃ Ge		97.71	94.13		SEt	h	Me ₃ Sn	h	Me ₃ Sn	79.56	119.60			OMe ₃	bb
Et ₃ Ge		110.02	110.02		GeEt ₃	h	Me ₃ Sn	h	Me ₃ Sn	80.80	108.68			CH ₂ SiMe ₃	bb
Ph ₃ Ge		111.20	111.20		GePh ₃	h	Me ₃ Sn	h	Me ₃ Sn	93.14	109.65			Pb	bb
Et ₃ Ge		109.96	114.39		SnEt ₃	h	Me ₃ Sn	h	Me ₃ Sn	94.64	94.44			CP ₃	bb
Et ₃ Sn		31.67	113.29		OBt	h	Me ₃ Sn	h	Me ₃ Sn	98.77	79.35			C=H	bb
Et ₃ Sn		98.41	97.64		SEt	h	Me ₃ Sn	h	Me ₃ Sn	73.46	80.20			Cl	bb
Me ₃ S		99.03	97.93		SnMe ₃	bb	Me ₃ Sn	bb	Me ₃ Sn	85.24	61.68			Br	bb
Me ₃ S		84.78	84.78		SEt	11	Me ₃ Sn	11	Me ₃ Sn	33.03	115.07			OMe	bb

H_1	$C \equiv C$	R_2	INT.	R_1	$C \equiv C$	H_2	INT.
Me_3Sn	33.98	ONt	bb	$MeCH(OH)$	81.3	$C \equiv CCH(OH)Me$	ll
Me_3Sn	97.28	SEt	bb	$Me_2C(OH)$	84.1	$C \equiv CC(OH)Me_2$	ll
Me_3Sn	110.04	C_6F_5	bb	Ph	81.7	$C \equiv CPh$	ll
$HC \equiv C$	68.21	H	kk	$MeC \equiv C$	67.48	$C(OH)Me_2$	kk
$MeO \equiv C$	69.03	H	kk	$MeC \equiv C$	60.0	$C \equiv CMe$	mm
$EtO \equiv C$	69.00	H	ll	$MeC \equiv C$	89.2	$SiMe_3$	o
$BuO \equiv C$	68.91	H	h	$EtC \equiv C$	78.73	$SiMe_3$	ll
$tBuO \equiv C$	68.72	H	h	$EtC \equiv C$	84.43	$SeMe$	ll
$HOCH_2O \equiv C$	67.5	H	ll	$EtC \equiv C$	95.79	$TeMe$	ll
$(CH_2)_5NCH_2O \equiv C$	66.83	H	h	$PrC \equiv C$	70.5	CH_2OH	ll
$Me_2C(OH)O \equiv C$	67.81	H	kk	$PrC \equiv C$	68.9	$CH(OH)Me$	ll
$PhCO \equiv C$	68.35	H	kk	$PrC \equiv C$	86.7	$CH=CHCOOMe$	mm
Me	73.60	$C \equiv CH$	kk	$HOCH_2C \equiv C$	70.2	Ph	ll
Et	78.5	$C \equiv CH$	ll	$MeCOOCH_2CH_2$	73.6	$C \equiv COH_2CH_2OOCMe$	mm
Bu	78.10	$C \equiv CH$	h	$MeCOOCH_4$	73.9	CH_2COOMe	mm
tBu	85.01	$C \equiv CH$	h	$PhCH(OH)$	79.7	$CH(OH)Ph$	ll
$HOCH_2$	74.7	$C \equiv CH$	ll	$Et(Me)O(OH)$	82.9	$C(OH)(Me)Et$	ll
$(CH_2)_5NCH_2$	73.28	$C \equiv CH$	h	$Me_2C(OH)OC \equiv C$	74.57	Ph	kk
$Me_2C(OH)$	81.05	$C \equiv CH$	kk	$tBuC \equiv C$	62.3	$(C \equiv C)_3Bz-t$	mm
Ph	75.06	$C \equiv CH$	kk	Me_3Si	84.0	$C \equiv CSiMe_3$	o
Me	72.0	$C \equiv CMe$	ll	Me	76.94	$C \equiv CC(OH)Me_2$	kk
Et	78.5	$C \equiv CEt$	ll	Me	74.8	$(C \equiv C)_2Me$	mm
$HOCH_2$	77.9	$C \equiv CCH_2OH$	ll	Me	76.0	$C \equiv CSiMe_3$	o

R ₁	-	C	==	C	-	R ₂	лит.	R ₁	-	C	==	C	-	R ₂	лит.
Et		83.80		65.22		C≡CMe	88	MeOOC		73.50		87.95		CH ₂ CH ₂ C≡C ₁₁ H ₂₃	▼
Et		82.40		65.33		C≡CSeMe	88	MeOOCCH ₂		72.30		82.45		CH ₂ CH ₂ C≡C ₁₀ H ₂₁	▼
Et		82.57		65.66		C≡CSeMe	88	MeOOC(CH ₂) ₂		79.05		79.80		CH ₂ CH ₂ C≡C ₉ H ₁₉	▼
Pr		81.5		64.7		C≡CCH ₂ OH	11	MeOOC(CH ₂) ₃		79.80		79.95		CH ₂ CH ₂ C≡C ₈ H ₁₇	▼
Pr		81.4		64.7		C≡CCH(OH)Me	11	MeOOC(CH ₂) ₄		80.40		79.35		CH ₂ CH ₂ C≡C ₈ H ₁₇	▼
Pr		90.0		65.3		C≡CCH=CHCOOMe	kk	MeOOC(CH ₂) ₅		80.80		79.15		CH ₂ CH ₂ C≡C ₈ H ₁₇	▼
HOCH ₂		78.3		73.5		C≡CPh	11	MeOOC(CH ₂) ₆		80.95		79.00		CH ₂ CH ₂ C≡C ₈ H ₁₇	▼
Me ₂ C(OH)		87.91		67.87		C≡CPh	11	MeOOC(CH ₂) ₇		81.10		78.95		CH ₂ CH ₂ C≡C ₈ H ₁₇	▼
tBu		88.5		64.6		(C≡C) ₄ Bu-t	kk	MeOOC(CH ₂) ₈		81.10		78.90		CH ₂ CH ₂ C≡C ₈ H ₁₇	▼
tBu(C≡C) ₂		61.8		61.8		(C≡C) ₂ Bu-t	kk	MeOOC(CH ₂) ₉		81.15		78.85		CH ₂ CH ₂ C≡C ₈ H ₁₇	▼
(CH ₂) ₅ C(OH)		83.1		68.2		C≡C(OH)(CH ₂) ₅ jj	11	MeOOC(CH ₂) ₁₀		81.25		78.80		CH ₂ CH ₂ C≡C ₈ H ₁₇	▼
MeOOC		80.50		74.60		CH ₂ C≡CCOOMe	▼	C ₁₁ H ₂₃		81.45		78.50		CH ₂ CH ₂ C≡CCH ₂ COOMe	▼
MeOOC		81.20		78.80		CH ₂ CH ₂ C≡CCOOMe	▼	MeOOC(CH ₂) ₁₁		81.65		78.15		CH ₂ CH ₂ C≡CH	▼
MeOOC(CH ₂) ₅		80.10		74.90		CH ₂ C≡C ₈ Am	▼	Am		80.60		74.50		CH ₂ C≡C(CH ₂) ₅ COOMe	▼

a A.B.Strong, D.Ikenberry, D.M.Grant, J.Magn.Res., **2**, 145 (1973). b R.A.Friedel, H.L.Ret-
 cofsky, J.Am.Chem.Soc., **85**, 1300 (1963). c S.Hang, T.Pehk, B.Lipman, O.Klaen, Esti MSV
 Tead.Acad.Toim., Keem.Geol., **16**, 346 (1967). d M.T.W.Hearn, Aust.J.Chem., **29**, 2315 (1976)
 25%, CDCl₃, TMS, +0.2p.p.m. e C.Pant, E.Lipman, T.Dekh, O.Eizen, Изв. АН СССР, Химия-
 Геология, **17**, 294 (1968). f Von W.Nobold, R.Radeglia, D.Klose, J.Chemie, Band 318, Heft
 3, 519 (1976), 50%, CDCl₃, TMS. g Milton T.W.Hearn, Tetrahedron, **32**, 115 (1976), 25%
 CDCl₃, TMS, +0.1ppm. h Наши неопубликованные результаты, 10% CCl₄ (C₆H₁₂, CHCl₃), TMS.
 i P.S.Pregosin, R.W.Randall, "Determination of Organic Structures by Physical Methods".

1971, 12 part B. J. B. Вавилова, Н. А. Барцева, А. Н. Сладков, ДАН СССР, 234, 809 (1977).
 SnO_2 (54-02 м.д. от ТМС). 40.1 м.д. Б. Результаты предоставления В. И. Глухих, 20% SnCl_2 ,
ТМС, 40.02 м.д. 1. А. Г. Пройдаков, Г. А. Карабин, Л. И. Гавриков, Ташкентской Всесоюзной конферен-
ции по линии аналитической, Баку, 1979, стр. 57. 10% $(\text{Sn}_3)_2\text{O}$, ТМС, 40.02 м.д. 2. А. Г. Пройда-
ков, Г. А. Карабин, Р. Г. Мирсков, Н. П. Иванова, А. Л. Кузнецов, Изв. АН СССР, сер. хим., 1978,
94, 30% SnCl_4 , ТМС, 40.02 м.д. 3. Результаты предоставления Т. В. Сочинченко, 50% D_2O или C_6H_6 ,
о J. Kowalewski, M. Grynberg, P. Karlasov, V. Vestin, J. Magn. Res., 21, 331 (1976).
P. Milton T. W. Neerg, J. Magn. Res., 22, 521 (1976); 25% SnCl_2 , ТМС, 40.2 ppm. 4. Г. А. Карабин,
В. М. Бжезовский, Б. А. Трофимов, Л. Ф. Кушарев, А. Н. Волков, А. Г. Пройдаков, Н. Р. Кудряков,
А. Н. Кудряков, Изв. АН СССР, сер. хим., 1978, 1893, 40% C_6H_{12} , ТМС, 40.02 м.д. 5. Д. А. Давидов,
М. В. Рейгольда, Can. J. Chem., 53, 373 (1975); 0.4M SnCl_4 , ТМС, 1. К. Кларкс, I. V. Клар,
H. I. Meinen, W. Bell, Z. Naturforsch., 27a, 1772 (1972); 20% SnCl_4 , ТМС. 6. Г. Левин, Г. Нельсон,
"Производство по ядерному магнитному резонансу углерода-13", М., Мир, 1975. 7. D. Losenberg,
W. Drenth, Tetrahedron, 27, 3893 (1971); D. Losenberg, I. W. de Haan, W. Drenth, Bio. Trav.
chim., 87, 1389 (1966); neat, C_6H_6 (0.5 м.д. + 65.5 ppm - ТМС + 194.2 ppm).
8. Г. А. Карабин, А. Г. Пройдаков, Л. И. Гавриков, Л. И. Верещагин, ЖОРХ, 13, 493 (1977), C_6H_{12} ,
ТМС, 40.02 м.д. 9. J. Буа, I. Биев, M. S. F. de Ken Jis, Chem. and Phys. of Solids, 18, 130
(1977); 0.2-0.5M SnCl_2 , ТМС, 40.1 ppm. 10. А. Г. Пройдаков, Г. А. Карабин, Г. С. Липенко,
А. Х. Филлипов, Н. С. Вязанкин, Изв. АН СССР, сер. хим., 1980; 10% SnCl_4 , ТМС, 40.02 м.д.
11. A. M. Leque, M. I. Ponet, M. F. Simondin, CME, 1, 392 (1975); 50/50 (v/v) SnCl_2 от C_6H_6 ,
12. E. G. Szele, M. Leque, M. P. Simondin, Bull. Soc. Chim. France, 1973, 1643. 13. А. Петруно-
вич, Е. О. Петлина, М. Г. Воронков, Э. З. Диевский, Е. Г. Богородский, В. С. Загородный,
В. Л. Максимов, А. А. Петров, ДАН СССР, 243, 149 (1978), 50% SnCl_4 , C_6H_{12} (27.50 м.д. от ТМС),
40.03 м.д. 14. J. M. Kornprobet, J. F. Bousset, J. Chim. Phys., 71, 1129 (1974); 10% SnCl_4 , C_6H_6 .

$\delta_{\text{CCl}_4} = \delta_{\text{TMS}} + 96.0 \text{ ppm}$, $\pm 0.1 \text{ ppm}$. cc K. Izawa, T. Okuyama, T. Fueno, Bull. Chem. Soc. Japan, 45, 2381 (1973); neat, CS_2 ($\delta_{\text{CS}_2} = \delta_{\text{TMS}} + 193.7 \text{ ppm}$), $\pm 0.2 \text{ ppm}$. dd D.D. Traficante, G. E. Maciel, J. Phys. Chem., 69, 1348 (1965); neat, C_6H_6 ($\delta_{\text{C}_6\text{H}_6} = \delta_{\text{TMS}} + 128.7 \text{ ppm}$), $\pm 0.4 \text{ ppm}$. ee М. Г. Воронков, Р. Г. Мирсков, А. Л. Кузнецов, А. Г. Пройдаков, Изв. АН СССР, сер. хим., 1978, (1452); 30% CCl_4 , TMS, $\pm 0.02 \text{ м.д.}$ ff С. И. Радченко, А. С. Хачатуров, Б. И. Ионин, ЖРХ, 14, 680 (1978); 30% CDCl_3 , TMS, $\pm 0.02 \text{ м.д.}$ gg А. Г. Пройдаков, Г. А. Калабин, Н. И. Голованова, В. Б. Пух-наевич, Н. Г. Шергина, М. Г. Воронков, Изв. АН СССР, сер. хим., 1979, 462; 20% CCl_4 , TMS, $\pm 0.02 \text{ м.д.}$ hh Г. А. Калабин, А. Г. Пройдаков, С. И. Радченко, ЖРХ, 16, (1980); 30% CDCl_3 , TMS, $\pm 0.02 \text{ м.д.}$ kk А. Н. Волков, Ю. М. Скворцов, А. Г. Малькина, Г. А. Калабин, А. Г. Пройдаков, Б. А. Трофимов, ЖРХ, 14, 938 (1978); 40% C_6H_{12} , TMS, $\pm 0.02 \text{ м.д.}$ ll Milton T. W. Heuts, OMR, 2, 141 (1977); 25% CCl_3 , TMS, $\pm 0.2 \text{ ppm}$. mm K. Zeisberg, F. Bohlsmann, Chem. Ber., 107, 3800 (1974).

Л и т е р а т у р а

1. J.B.Stothers, "Carbon-13 NMR Spectroscopy", Acad. press, N.Y.-L., 1972.
2. G.C.Levy, G.L.Nelson, "Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance for Organic Chemists", Acad. press, N.Y.-L., 1972.
3. J.Bromilow, R.T.S.Brownlee, R.D.Topsom, R.W.Taft, J.Am.Chem.Soc., 98, 2020, (1976).
4. B.M.Lynch, Can.J.Chem., 55, 541, (1977).
5. F.Membrey, B.Ancian, I-P.Doucet, OMR, 11, 580, (1978).
6. Г.А.Калабин, Д.Ф.Кумнарев, Г.А.ЧмUTOва, Л.В.Камурикова, ЖОрХ, 15, 24, (1979).
7. D.A.Dawson, W.F.Reynolds, Can.J.Chem., 53, 373, (1975).
8. В.А.Пальм в кн. "Применение корреляционных уравнений в органической химии", т. I, издание Тартуского университета, Тарту, 1962, стр.3; В.А.Пальм, Реакц. способн. орг. соед., I, №I, 3, (1964).
9. В.А.Пальм, "Основы количественной теории органических реакций", "Химия", Ленинград, 1977.
10. Е.С.Рудаков, ДАН СССР, 241, 635, (1978).
11. Е.С.Рудаков, ДАН СССР, 232, 138, (1977).
12. Е.С.Рудаков, В.В.Замашников, С.Л.Литвиненко, Реакц. способн. орг. соед., 15, 323, (1978).
13. Б.И.Истомин, "Применение принципа полилинейности к эн- тальпиям образования органических соединений", канд.дисс. ТГУ, Тарту, 1973; Б.И.Истомин, В.А.Баранский, Реакц. способн. орг. соед., 15, 215, (1978).
14. Б.И.Истомин, Реакц. способн. орг. соед., 15, 226, (1978).
15. В.А.Пальм, Б.И.Истомин, Реакц. способн. орг. соед., 6, 427, (1969); Б.И.Истомин, С.А.Пивоваров, В.Ф.Селиванов, и др., Реакц. способн. орг. соед., 12, 289 (1975).
16. J.E.Leffler, E.Grunwald, Rates and Equilibria of Organic Reactions, J.Wiley, 1963.
17. М.Дьюар, "Гиперконъюгация", "Мир", 1965.
18. Б.И.Истомин, В.А.Баранский, А.Г.Лобанов, Е.Ф.Гречкин, Реакц. способн. орг. соед., 12, 69, (1975); В.А.Баранс-

- кий, Б.И.Истомин, Реакц. способн. орг. соедин., 12, 83, (1975); В.А.Баранский, Б.И.Истомин, А.В.Калабина, Реакц. способн. орг. соедин., 13, 263, (1976).
- 19.Р.У.Тафт, гл. 13 в кн. "Пространственные эффекты в органической химии" под ред. Б.Ньюмена, 1961.
- 20.Б.И.Истомин, В.А.Пальм, Реакц. способн. орг. соедин., 9, 433, (1972).
- 21.Б.И.Истомин, В.А.Баранский, Реакц. способн. орг. соедин., 11, 963, (1975).
- 22.Н.Дрейпер, Г.Смит, "Прикладной регрессионный анализ", "Статистика", М., 1973.
- 23.Б.И.Истомин, Б.Л.Финкельштейн, Д.И.Сухоруков, В.И.Донских, Реакц. способн. орг. соедин., 14, 492, (1977).
- 24.Б.И.Истомин, Н.А.Сухорукова, Д.И.Сухоруков, Б.Л.Финкельштейн, Реакц. способн. орг. соедин., 14, 476, (1977).
- 25.Справочник химика, т.3, "Химия", М., 1965.
- 26.Р.Н.Кругликова, Г.Р.Калинина, ЖОрХ, 7, 857, (1971); Л.Г.Бабаева, Автореферат канд. диссертации, Институт тонкой химической технологии, М., 1974.

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ.
Том XVI. Выпуск 4(60). Декабрь 1979. На русском
языке. Тартуский государственный университет.
ЭССР, г. Тарту, ул. Кингиспи, 18. Ответственный
редактор В.Палм. Сдано в печать 28.04.80. Бума-
га печатная 30x42 1/4. Печ. листов 9,5 (условных
8,83). Учетно-издат. листов 7,62. Тираж 400. МВ
01374. Типография ТГУ, ЭССР, г. Тарту, ул.Пялсо-
на, 14. Зак. № 529. Цена 1 руб. 10 коп.